

УДК 662.351:66.099.2  
КП  
№ держреєстрації 0115U001948  
Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
40007, Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. +38(0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
СумДУ  
д-р фіз.-мат. наук, проф.

\_\_\_\_\_ А.М.Чорноус

\_\_\_\_\_ 2016 р.

## ЗВІТ

### ПРО НАУКОВО-ТЕХНІЧНУ РОБОТУ

за договором №ДЗ/42-2015 від 30 жовтня 2015 р.

#### **“Розроблення технології виробництва високоефективних порохів лакового типу до стрілецької зброї”**

ЕТАП №2 “Дослідження та відпрацювання технологічних режимів модифікації  
гранульованого пороху.”  
(проміжний)

Начальник НДЧ  
к.ф.-.м.н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НТР  
д-р техн. наук, проф.

В.К. Лукашов

Рукопис закінчено 13.10.2016 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ протокол від 2016.10.19 № 3

**ПЕРЕЛІК АВТОРІВ ЗВІТУ**

Науковий керівник  
зав. кафедри ХТВМС,  
д-р техн. наук, проф.

В.К. Лукашов  
(вступ, розділ 1, розділ 3,  
висновки)

Відповідальний виконавець  
викладач кафедри ХТВМС,  
канд. техн. наук

В.І. Онда  
(реферат, розділ 2, розділ 4,  
розділ 6, розділ 7)

Ст. викладач кафедри ХТВМС,  
канд. хім. наук

С.В. Тимофіїв  
(розділ 5)

## РЕФЕРАТ

**Звіт про ДТР: 74 с., 31 рис., 2 додатки, 35 джерел.**

**Об'єкт дослідження – процес флегматизуючої модифікації порошу гранульованого лаковим способом.**

**Мета роботи – встановлення закономірностей модифікації піроксилінового порошу гранульованого лаковим способом і відпрацювання її технологічних режимів.**

**Метод дослідження – фізичне моделювання процесу на експериментальній установці.**

**Встановлені закономірності процесу флегматизуючої модифікації камфорою та дибутилфталатом порошу, гранульованого лаковим способом, розвинута фізична модель цього процесу. Приведені результати дослідження розподілу концентрації флегматизатору за радіусом порохових гранул. Запропоновано математичний опис цього розподілу, основний параметр якого визначається за середнім вмістом пластифікатору в гранулах. Визначені структурно-щільнісні та балістичні (швидкість горіння) характеристик порошу після модифікації.**

**На підставі отриманих результатів розроблені протоколи дослідження технологічних режимів модифікації гранульованого порошу камфорою та дибутилфталатом.**

**ЛАКОВИЙ ПОРОХ, НАСИЧЕЕННЯ, ЕТИЛАЦЕТАТ, ДИБУТИЛФТАТАТ, КАМФОРА, НІТРАТ ЦЕЛЮЛОЗИ, ЕМУЛЬСІЯ, ШВИДКІСТЬ ГОРІННЯ.**

## ЗМІСТ

Вступ	6
1 Загальні відомості про технологію флегматизуючої модифікації пороху	8
2 Методика дослідження процесу насичення гранульованого пороху флегматизуючим пластифікатором	14
2.1 Опис експериментальної установки	14
2.2 Методика проведення процесу насичення гранульованого пороху	15
2.3 Методика визначення вмісту флегматизатора в поросі	16
2.4 Методика оцінки розподілу пластифікаторів в порохових гранулах.	18
2.5 Методика визначення балістичних швидкостей горіння) характеристик модифікованого пороху	19
3 Закономірності насичення порохових гранул флегматизуючими пластифікаторами	21
3.1 Кінетичні залежності процесу насичення порохових гранул флегматизаторами	21
3.1.1 Насичення гранул камфорою рідинним способом	21
3.1.2 Насичення гранул дибутилфталатом рідинним способом	25
3.1.3 Насичення гранул дибутилфталатом емульсійним способом	28
3.2 Фізична модель процесу насичення. Ізотерми сорбційного насичення порохових гранул камфорою	31
3.3 Експериментальні дослідження зміни фізичного стану порохових гранул в процесі їх насичення флегматизатором	37
3.3.1 Зміна фізичного стану гранул при насиченні рідинним способом.	38
3.3.2 Зміна фізичного стану гранул при насиченні емульсійним способом	41
4 Розподіл флегматизатора в порохових гранулах. Зв'язок між	

концентрацією флегматизатора і швидкістю горіння порошу	44
4.1 Експериментальні профілі розподілу флегматизатора в порохових гранулах та їх математичний опис	44
4.2 Визначення параметру розподілу концентрації флегматизатора	47
4.3 Вплив параметрів процесу флегматизації на розподіл концентрації флегматизатора в порохових гранулах	49
5 Визначення структурно-щільнісних та балістичних (швидкість горіння) характеристик порошу після модифікації	53
5.1 Вплив вмісту флегматизатора на структуру порохових гранул	53
5.2 В'язок швидкості горіння порошу з вмістом в ньому флегматизатора	55
5.3 Дослідження зміни швидкості горіння флегматизованого порошу	59
6. Технологічні інструкції модифікації гранульованих зразків, що забезпечують прогресивність горіння порошу	64
6.1 Інструкція флегматизуючої модифікації порошу камфорою	64
6.1.1 Приготування розчину камфори	64
6.1.2 Обробка порошу розчином	64
6.1.3 Сушіння порошу	65
6.2 Інструкція флегматизуючої модифікації порошу дибутилфталатом	65
6.2.1 Приготування розчину	66
6.2.2 Підготовка водного середовища	66
6.2.3 Диспергування розчину у водному середовищі	66
6.2.4 Обробка порошу водною емульсією	67
6.2.5 Відгонка розчинника	67
6.2.6 Промивка та відокремлення порошу від водного середовища	67
6.2.5 Сушіння порошу	67
7 Визначення технологічних режимів модифікації порохових гранул, що забезпечує прогресивність горіння порошу	69
Висновки	70
Перелік посилань	71

## ВСТУП

Одним з найважливіших видів модифікації піроксилінового пороху є його флегматизація – насичення поверхневих шарів порохових елементів речовинами, що знижують швидкість горіння. Такий технологічний прийом дозволяє задавати характер зміни швидкості горіння порохових елементів за товщиною сгоряючого шару, а відповідно, керувати газоприходом при пострілі.

В загальному випадку ефективність пострілу визначається початковою швидкістю снаряда (кулі), від якої залежить далекобійність (бронепробивальність) ствольної зброї. Збільшення початкової швидкості безпосередньо пов'язане з підвищенням тиску порохових газів. Проте цей тиск для конкретної системи зброї обмежений максимальним значенням  $P_{max}$ , яке залежить від конструкції зброї.

Підвищити початкову швидкість кулі в межах значення  $P_{max}$  можна за рахунок прогресивності горіння пороху, тобто зростання припливу порохових газів у процесі горіння заряду. При відповідній закономірності зміни швидкості горіння порохових елементів зростання припливу газів компенсує збільшення заснарядного простору при русі снаряду, що дозволяє збільшити його початкову швидкість.

Зазвичай прогресивне горіння пороху досягається за рахунок форми (конструкції) порохових елементів (трубка, семиканальное зерно тощо). Флегматизація дозволяє задавати закономірність горіння порохових елементів незалежно від їх форми. Дуже важливе значення вона має для дрібнозернистих (тонкозвідних) порохів, що використовуються для стрілецької зброї та малокаліберної артилерії, порохіві елементи яких за технологічними причинами не можуть мати прогресивну конструкцію. До таких порохів відноситься і порох, гранульований лаковим способом, для якого характерна абсолютно дегресивна сферична форма. Такі порохи без флегматизації можуть бути використані в гладкоствольній і короткоствольній зброї, але в нарізній зброї, де горіння пороху повинно мати строго певну закономірність, що

відповідає руху снаряда в стволі, їх застосування без флегматизації неможливо. Це робить флегматизуючу модифікацію порохових гранул однією з найважливіших технологічних операцій виробництва порохів для стрілецької зброї та малокаліберних артилерійських систем.

## 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ФЛЕГМАТИЗУЮЧУ МОДИФІКАЦІЮ ПОРОХІВ

В промисловості використовують два способи флегматизації порохів [1]. В першому з них флегматизатор розчиняють у відповідному розчиннику та отриманий розчин наносять на поверхню порохових елементів, наприклад, камфору в етиловому спирті з розпиленням на порох, який перемішується в полірувальному барабані [2, 3]. Розчинник при цьому видаляється на стадії сушіння. При використанні іншого способу порох обробляють водною емульсією флегматизатора або його розчином в ємнісному апараті з мішалкою [1, 2]. В цьому випадку порохові елементи контактують з дисперсною фазою емульсії і флегматизатор проникає і їх поверхневі шари. Очевидно, що здійснити такий спосіб можливо, коли флегматизуючий склад не змішується з водою.

Обидва розглянутих способи поєднує те, що дифузія флегматизатора відбувається через поверхню порохових елементів, в результаті чого в них формується флегматизаційна зона з визначеним концентраційним профілем розподілу флегматизатора. Цей профіль визначає закономірність зміни швидкості горіння пороху, яка повинна відповідати необхідним балістичним параметрам пострілу [1, 4, 5]. Проте забезпечення такої відповідності представляє складну задачу.

Вважається, що найбільш балістично ефективний розподіл флегматизатора наближається до прямокутного профілю зміни концентрації, тобто профілю з постійною концентрацією в шарах, що прилягають до поверхні порохового елемента, і різким падінням на деякій відстані від неї [6]. Такий розподіл флегматизатора спрощує балістичний аналіз порохового заряду, оскільки дозволяє ввести однозначну характеристику флегматизованої зони – її товщину (глибину насичення флегматизатором). Проте, переконливі дані, що підтверджують ефективність цього профілю в літературі відсутні. Більш того у



дослідників нема єдиної думки про те, як змінюється вміст флегматизатора в порохових елементах і від яких факторів залежить характер його розподілу.

Автор робіт [7, 8] визначав концентрацію дибутилфталату в сферичних порохових елементах методом мічених атомів і прийшов до висновку, що концентрація цього флегматизатора не змінюється за товщиною флегматизаційної зони. В роботі [9] на підставі досліджень за допомогою растрової електронної мікроскопії з підготовкою зразків методом іонного травлення також прийшли до висновку, що концентрація флегматизатора практично не змінюється за товщиною флегматизаційної зони.

Аналіз фундаментальних залежностей, що отримані на підставі рішення диференційного рівняння дифузії [4], показує, що розподіл низькомолекулярної речовини в полімері, в тому числі і в поросі [10], не може бути рівномірним. Це підтверджують експериментальні дані з екстрагування флегматизатора із сферичного порошу [11], а також вимір концентрації різних пластифікаторів в сферичних гранулах нітрата целюлози інтерференційним методом і методом електронно-зондового мікроаналізу [12]. Раніше фотометричним методом було показано, що розподіл флегматизатора має плавний спадаючий профіль [13].

Таким чином, в теперішній час для лакових (сферичних) порохів відсутні достовірні дані про характер розподілу флегматизатора в порохових елементах. Відповідно відсутні математичні залежності, які описують цей розподіл, що ускладнює розрахунок балістичних характеристик флегматизованих порохів і вибір технологічних режимів флегматизації. Для рішення цієї задачі необхідно знання сорбційно-дифузійних закономірностей, які визначають процес флегматизації.

Аналіз процесів, аналогічних флегматизації, наприклад, забарвлення текстильних волокон, показує, що цей процес представляє результат масопереносу барвника у вигляді іону або незарядженої молекули із рідкої фази до волокна з наступним проникненням в його внутрішню структуру і закріплення в ній за рахунок міжмолекулярних зв'язків різної природи [14, 15]. Автор вважає, що структура полімеру, який знаходиться в склоподібному стані,

недоступна для дифузії. Молекули барвника поступають в середину волокна при перебільшенні температури склування в результаті переходу полімеру у високоеластичний стан с достатнім вільним об'ємом динамічних пор.

В той же час Чалих А.Є. і Злобін В.Б. при аналізі загальних закономірностей дифузії низькомолекулярних речовин в полімерах не ставлять питання про недоступність молекул дифузанта в склоподібний полімер [16]. Вони вважають, що механізм дифузії в полімері, що знаходиться в склоподібному та високо еластичному стані, ідентичний. Різниця закладається в швидкості дифузії, в склоподібному полімері вона на порядок менше, ніж у полімері, що знаходиться у високоеластичному стані.

Більшість досліджень в цьому напрямі зводяться до визначення величини, що характеризує швидкість дифузії – коефіцієнта дифузії, та впливу на нього різних факторів: молекулярної маси, розміру і форми молекул речовини, що переноситься, стану полімеру і т.д.). Їх результати узагальнені в ряді монографій [17, 18]. Проте при рішенні практичних задач флегматизації порохів більшою мірою, ніж просто коефіцієнти дифузії, цікавить математичний опис процесу дифузії в полімерній матриці порохових елементів, яке дозволило б розрахувати кінетику процесу сорбції флегматизатора та його розподіл за флегматизаційною зоною. В роботах, що розглядають подібні задачі, звичайно використовується диференціальне рівняння дифузії Фіка [4, 19, 20]. Воно має рішення інтегрується) тільки для постійного значення коефіцієнта дифузії, що входить в нього в якості параметру. В цьому випадку для сферичної форми тіла, в якому відбувається дифузія, це рішення представляє собою розподіл концентрації речовини, що дифундує, за радіусом тіла [4].

На підставі рішення диференційного рівняння дифузії для початкової стадії процесу, коли фронт речовини, яка дифундує, не досягає центру сферичного тіла, що має місце при флегматизації пороху, отримана залежність для визначення кількості речовини, що сорбується із зовнішнього середовища

$$\frac{G}{G_p} = \frac{6}{R} \left( \frac{D \cdot \tau}{\pi} \right)^{0.5}, \quad (1.1)$$

де  $G$ ,  $G_p$  - маса речовини, що сорбується, відповідно поточне та рівноважне значення, кг;  $R$  - радіус сферичного тіла, м;  $D$  - коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>/с;  $\tau$  - час, с.

Залежність (1.1) зручна для опрацювання експериментальних даних при графічному їх представленні в координатах  $\frac{G}{G_p} - \tau^{0.5}$  і широко використовується для визначення значень коефіцієнтів дифузії [19, 21].

Проте прийняті при запису та рішенні диференційного рівняння дифузії припущення та обмеження приводять до невизначеності при використанні отриманих залежностей для полімерних матеріалів. Це пов'язано з тим, що коефіцієнт дифузії  $D$  не є постійною величиною, він залежить від концентрації речовини, що дифундує, а також інших факторів (місце виміру, часу процесу, внутрішніх напруг) [21, 22]. На відміну від фіковської (фізичної) дифузії в цьому випадку може відбуватись також міжмолекулярна взаємодія речовини та полімеру з утворенням достатньо міцних зв'язків. Все це проявляється в так званих аномаліях сорбції (нефіковської дифузії) речовин полімерами [19, 21]. З формальної точки зору за видом кінетичних кривих сорбції виділяють чотири види таких аномалій:  $S$  – подібна, псевдонормальна (початкова частина кінетичної кривої лінійна в координатах  $\frac{G}{G_p} - \tau^{0.5}$ ); двустадійна (кінетична крива має два перегини); екстремальна [19].

При сорбції парів розчинника (ізопентану, н-гексану, н-октану, етанолу) полімерами (поліізобутиленом, поліпропіленом, поліамідом) кінетичні криві сорбції мають  $S$  – подібну форму [23]. Дослідження кінетики сорбції розчинників хімічно сшитим поліетиленом показало аномальний характер цього процесу, що проявляється в наявності максимуму на кінетичній кривій при високому вмісті розчинника в суміші [24]. Автори пов'язують цю

аномальність з протіканням фазових перетворень в процесі сорбції. В роботі [25] описані різні типи аномалій, які виявлені при дослідженні сорбції парів тетрагідрофуроксана склоподібними карборанмісткими поліакрилатами. Зі збільшенням парціального тиску парів спостерігається поступовий перехід кінетичних кривих сорбції від псевдо нормальної до S – подібної, а потім до двухстадійної.

Складні аномальні явища мають місце і при взаємодії нітратів целюлози з пластифікуючими їх речовинами. Для цієї системи також характерний перехід від одного типу аномалії до іншої зі збільшенням концентрації речовини, що сорбується. При взаємодії модельних нітратцелюлозних плівок з розчинниками (етилацетатом, ацетоном, метіленхлоридом, етанолом) при збільшенні активності їх парів виявляється послідовна зміна кінетичних кривих сорбції з проявом наступних аномалій: S-подібної  $\rightarrow$  псевдонормальної  $\rightarrow$  двустадійної [26]. Великі значення активності  $P/P_{рав} > 0.6-0.7$  призводять до появи на кривих максимуму, хоча за даними іншої роботи [27], для цієї області активності характерна нормальна фіковська сорбція. Автори вважають, що така поведінка системи з нітратами целюлози свідчить про протікання специфічних процесів упорядкування макромолекул, що призводять до утворення структурних елементів, до складу яких входять молекули розчинника (молекулярні комплекси).

В роботі [28] якісні особливості масопереносу в нітратцелюлозних системах пропонується характеризувати феноменологічним критерієм - показником ступеня  $\gamma$  в залежності

$$\frac{G}{G_{рав}} \sim \tau^{\gamma} . \quad (1.2)$$

При  $\gamma = 0,5$  цей процес відповідає нормальній (фізичній) дифузії, тобто описується законом Фіка. Така дифузія відбувається в матеріалах, структура яких не змінюється в часі або швидкість її зміни значно перевищує швидкість

дифузії. Всі випадки з  $\gamma \neq 0,5$  відносяться до аномальної дифузії. Однак самі автори вказують, що умова  $\gamma = 0,5$  є необхідною, але недостатньою для нормальності дифузії.

В цілому, як випливає з аналізу літературних даних, всі відхилення від закону Фіка при сорбції полімерними матеріалами речовин, що володіють до них спорідненістю, можна пояснити релаксаційними явищами, пов'язаними з конформацією молекулярних ланцюгів, або результатом структурних перетворень, викликаних взаємодією цих речовин з полімером в процесі сорбції. Більш точний кількісний опис закономірностей сорбційно-дифузійних явищ в полімерах, в тому числі і при флегматизації піроксилінового порошу можна встановити на підставі конкретних експериментальних даних.

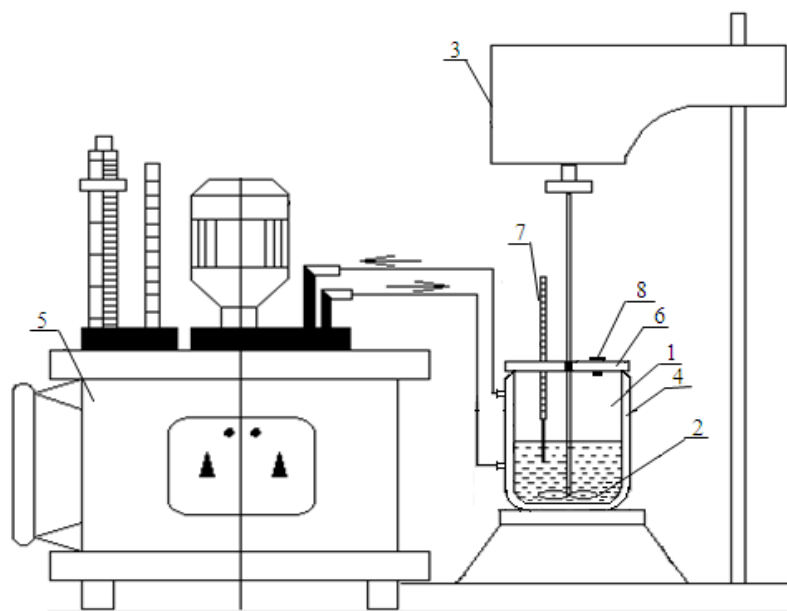
З метою визначення технологічних режимів флегматизуючої модифікації порохових гранул в даній роботі були поставлені наступні задачі експериментального дослідження:

- встановити закономірності насичення порохових гранул флегматизуючи ми пластифікаторами;
- визначити характер розподілу флегматизатора в порохових гранулах;
- визначити балістичні (швидкість горіння) характеристики порошу після модифікації.

## 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАСИЧЕННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО ПОРОХУ ФЛЕГМАТИЗУЮЧИМ ПЛАСТИФІКАТОРОМ

### 2.1 Опис експериментальної установки

Процес насичення гранул пластифікаторами проводили на лабораторній установці, схема якої приведена на рисунку 2.1. На цій установці готували склади для насичення у вигляді розчину або водної емульсії і обробляли ними гранули. Установка також як і установка для гранулювання складається зі змішувача 1, об'єм якого становить  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , пропелерної мішалки 2 та приводу мішалки 3. На відміну від установки гранулювання в даному випадку відсутні холодильник зі збіркою і пристрій продувки змішувача повітрям. Змішувач не є герметичним, а для обігріву має сорочку 4, через яку циркулює нагріта вода. Нагрівання і циркуляція води здійснюється рідинним термостатом 5 (1ТЖ - 0 - 03), що дозволяє також регулювати температуру середовища в змішувачі. Змішувач має кришку 6, в якій встановлений термометр 7.



1 - змішувач; 2 - мішалка; 3 - привід мішалки; 4 – сорочка для обігріву;  
5 - термостат; 6 - кришка змішувача; 7 - термометр; 8 - пробка

Рисунок 2.1 - Схема лабораторної установки для насичення нітратцелюлозних гранул

## 2.2 Методика проведення процесу насичення гранульованого порошу

В даній роботі насичення порохових гранул флегматизуючим пластифікатором (флегматизатором) проводили як рідинним, та і емульсійним способами. Зразки порошу для насичення виготовляли в лабораторних умовах гранулюванням лаковим способом при диспергуванні порохового лаку у водному середовищі за допомогою механічної мішалки (окремі зразки отримували екструзійним диспергуванням на установці ДержНДІХП). В якості пластифікаторів використовували камфору та дибутилфталат.

Такий вибір пластифікаторів пов'язаний з тим, що розчин камфори в етиловому спирті є традиційним флегматизуючим складом, що застосовується на практиці. Дибутилфталат, який утворює з водою емульсію, як правило, використовується при емульсійному способі флегматизації. У той же час він добре розчиняється в спирті і цей розчин може застосовуватися при рідинному способі насичення. Такий підхід дозволяє зіставляти експериментальні дані, отримані для різних за природою пластифікаторів при обох способах насичення.

При проведенні насичення рідинним способом наважку гранул фракційного складу 0,315-0,4 мм - 25%; 0,4-0,63 мм - 75% поміщали в попередньо приготований розчин пластифікатору в етиловому спирті певної концентрації при модулі насичення (відношення маси розчину до маси гранул) 1: 2. У проведених дослідах крім початкової концентрації розчину варіювалися такі параметри процесу як час насичення і температура. Діапазон зміни температур обмежувався температурним режимом, що застосовується на практиці.

Після витримування гранул в розчині при заданих параметрах процесу насичення в умовах періодичного перемішування гранули відокремлювали від розчину і сушили при температурі 55-60°C. Висушені гранули використовували для мікроскопічного аналізу, а відокремлений спиртовий розчин - для вимірювання концентрації в ньому пластифікатора, що залишився.

Насичення емульсійним способом в даному випадку включало приготування водної емульсії дибутилфталата або його розчину в етилацетаті і обробку нітратцелюлознихі гранул цієї емульсією. При використанні одного (100% -вого) дибутилфталата для підвищення ефективності його проникнення (дифузії) в гранули в дисперсійне середовище емульсії вводили певну кількість розчинника (етилацетату).

Для приготування емульсії в змішувач заливали воду з розчиненим у ній емульгатором - міздровим клеєм (для підвищення стійкості емульсії), а в разі використання 100% -вого дибутилфталата, що містить також від 5 до 40% етилацетату. Вміст емульгатора в дисперсійному середовищі було постійним і становило 1% (мас.). Потім додавали пластифікатор, вміст змішувача нагрівали до заданої температури і диспергували протягом 30 хв при частоті обертання мішалки 400 об/хв. В утворену водну емульсію завантажували гранули, зазначеного вище фракційного складу, і перемішували при заданому температурно-часовому режимі. Змінними параметрами, як і в разі рідинного способу, були температура емульсії, час насичення, концентрація розчину пластифікатору, а також додаткові в порівнянні з рідинним способом насичення параметри: модуль емульсії (відношення маси дисперсійного середовища до маси дибутилфталата або його розчину), концентрація етилацетату в воді (при використанні 100% -вого дибутилфталата).

Після закінчення процесу насичення гранули відокремлювали від дисперсійного середовища, промивали і сушили при температурі 60°C. Відокремлювані гранули використовували для визначення вмісту в них дибутилфталата, а також для мікроскопічного аналізу.

### **2.3 Методика визначення вмісту флегматизатора в поросі**

Кількість камфори або дибутилфталату, яка перейшла з їх спиртових розчинів в гранули, розраховували за різницею концентрації вихідного розчину



і розчину, отриманого після відділення флегматизованих гранул, із застосуванням залежності

$$G = V(c_n - c),$$

де  $G$  – маса флегматизатора, що перейшов в гранули;

$V$  – об'єм вихідного розчину;

$c_n, c$  – концентрація розчину до і після насичення.

Значення вказаних концентрацій визначали на газовому хроматографі ЛХМ-8МД, що мав колонки діаметром 3 мм і довжиною 1 м, з використанням в якості наповнювача хроматона N-AW-DMCS, просоченого 5% SE-30 для ДБФ і хроматона N, просоченого 5% SE-30 для камфори.

При емульсійному способі насичення вміст дибутилфталата в гранулах визначали шляхом омилення нітратцелюлозної основи розчином лугу. Лужний розчин після розкладання екстрагували циклогексаном і за допомогою газового хроматографа визначали концентрацію в ньому флегматизатора. Потім розраховували масу флегматизатора в розчині

$$G = Vc.$$

Мікроскопічний аналіз гранул, оброблених розчином або емульсією пластифікатору, проводили з метою визначення їх фізичного стану. Вихідні гранули нітратів целюлози, як правило, знаходяться в склоподібному стані, проте результати експериментальних досліджень показали, що при обробці пластифікуючими речовинами може відбуватися розкльовування нітратів целюлози і утворення в них пластифікованої зони. Була встановлена також можливість візуалізації цієї зони за рахунок зміни її оптичних властивостей при переході нітратів целюлози в високоеластичний стан. Пластифікована зона стає прозорою, що фіксується за допомогою оптичного мікроскопа.

При проведенні такого аналізу оброблені пластифікатором гранули поміщали на шар епоксидної смоли з затверджувачем, нанесений на скляну пластину, таким чином, щоб гранули приблизно на половину занурилися в

смоли. Після затвердіння смоли гранули зрізали за допомогою гострого леза, пластину встановлювали під мікроскоп, забезпечений відеокамерою з виходом на комп'ютер, і проводили мікрофотографування при певному збільшенні. У даних дослідженнях використовували мікроскоп XSP-146TP (Китай) з цифровою відеокамерою DSM130 (USB 2.0).

## **2.4 Методика оцінки розподілу пластифікаторів в порохових гранулах**

В загальному випадку розподіл флегматизуючого пластифікатору в порохових елементах представляється полем його концентрації. На практиці такий розподіл виражається через зміну концентрації за товщиною склепіння, що горить, або при припущенні про сферичність порохової гранули за її радіусом. Складність оцінки розподілу концентрації пластифікатору за радіусом порохових гранул, отриманих лаковим способом, пов'язана з їх малим розміром (до  $0,8 \cdot 10^{-3}$  м).

Методика визначення концентрації пластифікатору за радіусом гранул заснована на пошаровому стравлюванні гранул шляхом омилення нітрату целюлози розчином лугу. При її використанні із зразка насичених пластифікатором гранул брали пробу масою  $M_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  кг та з неї робили вибірку в 20 гранул. Для цієї вибірки під мікроскопом визначали середній розмір гранул, розраховували масу однієї гранули та число гранул в пробі. Потім пробу гранул піддавали травленню 30 %-вим розчином гідроксиду калію при температурі 293°K протягом визначеного часу  $\tau_1$ . По закінченню цього часу гранули відокремлювали від розчину, промивали насиченим розчином борної кислоти, водою та сушили. Із висушених гранул також брали вибірку в 20 гранул, під мікроскопом визначали середній радіус гранул після травлення та розраховували об'єм стравленого шару  $\Delta V_1$ .

Одержаний в результаті травлення гранул луговий розчин після виміру його об'єму екстрагували циклогексаном, екстракт аналізували на газовому хроматографі. Значення концентрації пластифікатору в екстракті перераховували на об'ємно-масову концентрацію ( $\text{кг/м}^3$ ) в луговому розчині та визначали в ньому масу пластифікатору, яка відповідає його масі в стравленому шарі гранул.

Концентрацію пластифікатору в стравленому шарі гранул  $a_1$  визначали як

$$a_1 = \frac{M_1}{N \cdot \Delta V_1}, \text{ кг/м}^3,$$

де  $N$  – число гранул в пробі.

Далі брали нову пробу гранул, стравлювали шар при часі травлення  $\tau_2 > \tau_1$  з заміром розміру гранул до та після травлення і за різницею мас пластифікатору в лугових розчинах після другого та першого травлення визначали концентрацію в другому шарі. Таким чином визначали концентрацію в наступних шарах гранул. Кожному одержуваному значенню привласнювали індекс, відповідний номеру шару 1, 2, 3, ... n.

На підставі одержаних значень концентрації будували криві розподілу пластифікатору за радіусом «осередненої» проби гранул. При цьому кількість експериментальних точок, за якими будували криві розподілу, визначалась вибором часу травлення  $\tau_1, \tau_2, \dots \tau_n$ .

## **2.5 Методика визначення балістичних (швидкість горіння) характеристик модифікованого порошу**

Зразки порошу, насиченого флегматизуючим пластифікатором, випробували в манометричній камері експериментального стенду. Для цього за формулами піростатики при заданій щільності заряджання, яку звичайно

приймають в межах  $10 - 25 \text{ г/см}^3$ , розраховували масу основного заряду і наважку запальника. Їх зважували на аналітичних вагах з точністю до  $0,001 \text{ г}$  і вкладали в манометричну камеру через отвір, в якому встановлена запальна втулка. При цьому запальник поміщали в гільзу з папіросного паперу, який проколювали ніхромовим дротом. Дріт закріплювали на штифтах запальної втулки і втулку вгвинчували в корпус камери до упору, з подальшим затягуванням ключем. До затиску запальної втулки і корпусу камери приєднували дроти лінії запалення, камеру поміщали в бронекабінку. При замиканні контактів лінії запалення відбувалось загоряння порошу. Для кожного випробування досліджували зразки порошу спалювали 3-5 проб с записом кривих зміни тиску в часі  $P(\tau)$  і подальшим їх усередненням. На підставі комп'ютерної обробки отриманих даних визначали балістичні характеристики зразків порошу: інтенсивність газоутворення  $\Gamma(\psi)$ , імпульс тиску порохових газів  $I(\psi)$ , коефіцієнт швидкості горіння порошу  $u_1$ .

### **3. ЗАКОНОМІРНОСТІ НАСИЧЕННЯ ПОРОХОВИХ ГРАНУЛ ФЛЕГМАТИЗУЮЧИМ ПЛАСТИФІКАТОРОМ**

Процес насичення в даному випадку розглядається як накопичення в поросі флегматизуючої речовини, яка переходить в нього з середовища, що контактує з поверхнею порохових елементів. Цей процес характеризується кількістю флегматизатора, що надійшов в порох. Його особливість для піроксилінового пороху, гранульованого лаковим способом, пов'язана з формою і станом поверхні порохових елементів, їх структурою і фізичним станом нітратцелюлозної основи [29].

#### **3.1 Кінетичні залежності процесу насичення порохових гранул флегматизаторами**

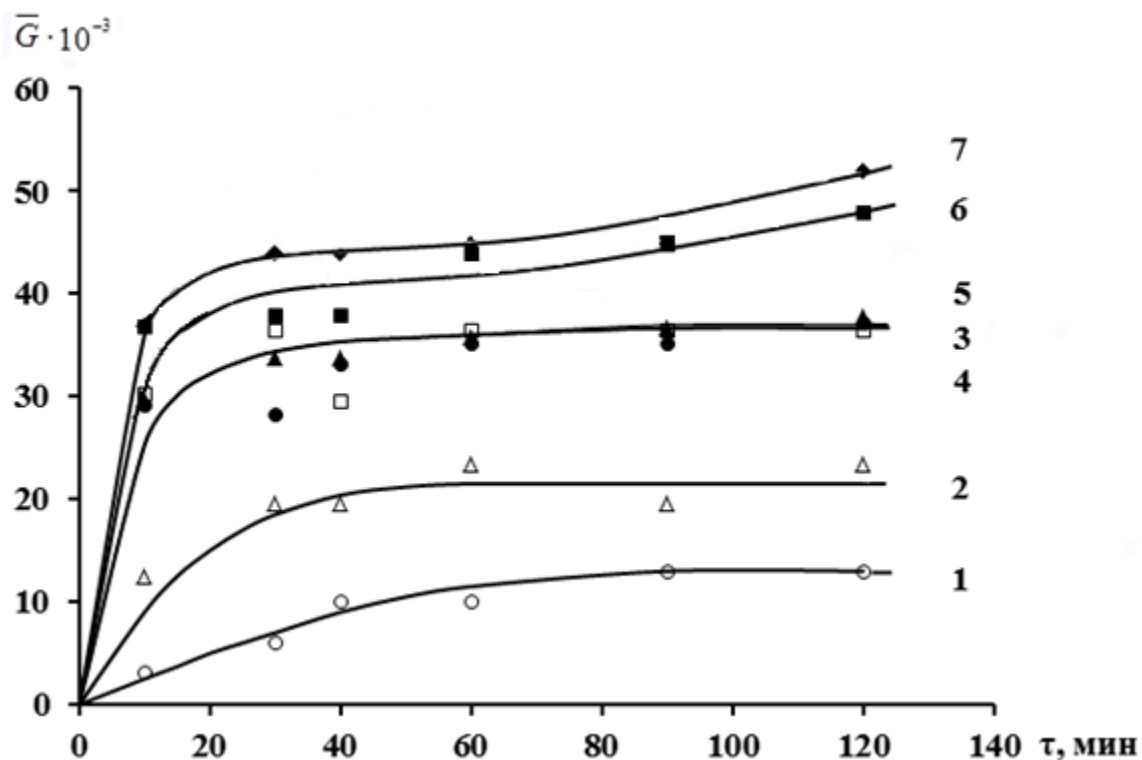
Найбільш повну характеристику процесу насичення дають кінетичні залежності, що подаються у вигляді кривих зміни в часі кількості флегматизатора, що міститься в поросі. Дані дослідження включали експериментальне визначення цих залежностей при різних умовах його проведення.

##### **3.1.1 Насичення гранул камфорою рідинним способом**

Досліди з насичення порохових гранул камфорою рідинним способом проводили шляхом занурення наважки порохового заряду в розчин флегматизатора. При цьому визначали вплив на кінетичні залежності насичення наступних параметрів: концентрації флегматизатора в розчині, температури процесу, модуля флегматизації (відношення маси розчину до маси пороху), щільності порохових гранул, виду флегматизатора. Розмір гранул в дослідах був постійним,

використовувався порошок вузького фракційного складу: 0,315-0,4 мм - 25 мас. %; 0,4-0,63 мм - 75 мас. %, який відповідає штатному лаковому порошку [30].

На рисунку 3.1 наведені кінетичні криві насичення порохових гранул камфорою з розчину, отримані при температурі  $t = 50^{\circ}\text{C}$ , щільності гранул  $\rho_d = 1500 \text{ кг / м}^3$  і різним вмістом камфори в розчині.



криві: 1 -  $C_n = 1\%$ ; 2 -  $5\%$ ; 3 -  $10\%$ ; 4 -  $15\%$ ; 5 -  $20\%$ ; 6 -  $25\%$ ; 7 -  $30\%$

Рисунок 3.1 - Кінетичні криві насичення порохових гранул камфорою при різному початковому її вмісті в розчині

Тут і далі в якості характеристики насичення використовувалася відносна кількість флегматизатора, який перейшов в порошок

$$\bar{G} = G/M,$$

де  $G$  - маса флегматизатора, який перейшов в порошок;

$M$  - маса зразка вихідного (до флегматизації) порошку.

На рисунку 3.2 - кінетичні криві, отримані при  $\rho_d = 1500 \text{ кг / м}^3$ ,  $C_n = 10\%$  і різних температурах, на рисунку 3.3 - при  $t = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $C_n = 10\%$  і різних

щільностях порохових гранул. У всіх дослідях модуль флегматизації приймався постійним  $\mu_\phi = 2$ . На рисунку 3.4 показані кінетичні криві зміни концентрації камфори в розчинах, які застосовувались при насиченні, які відповідають кінетичним кривим на рисунку 3.1.

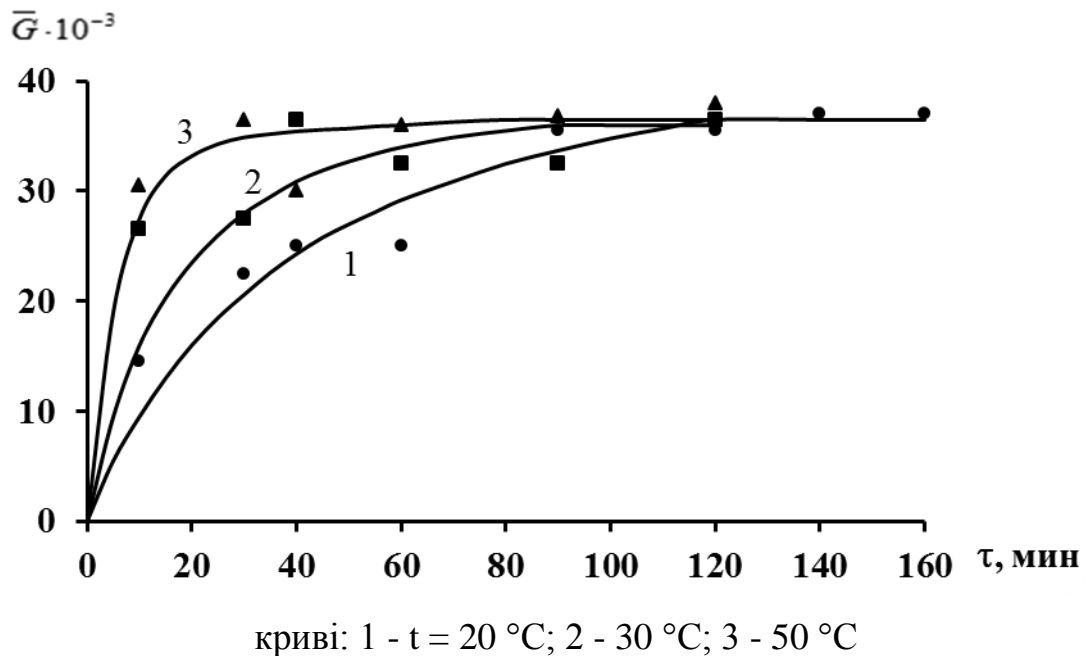


Рисунок 3.2 - Кінетичні криві насичення порохових гранул камфорою при різних температурах

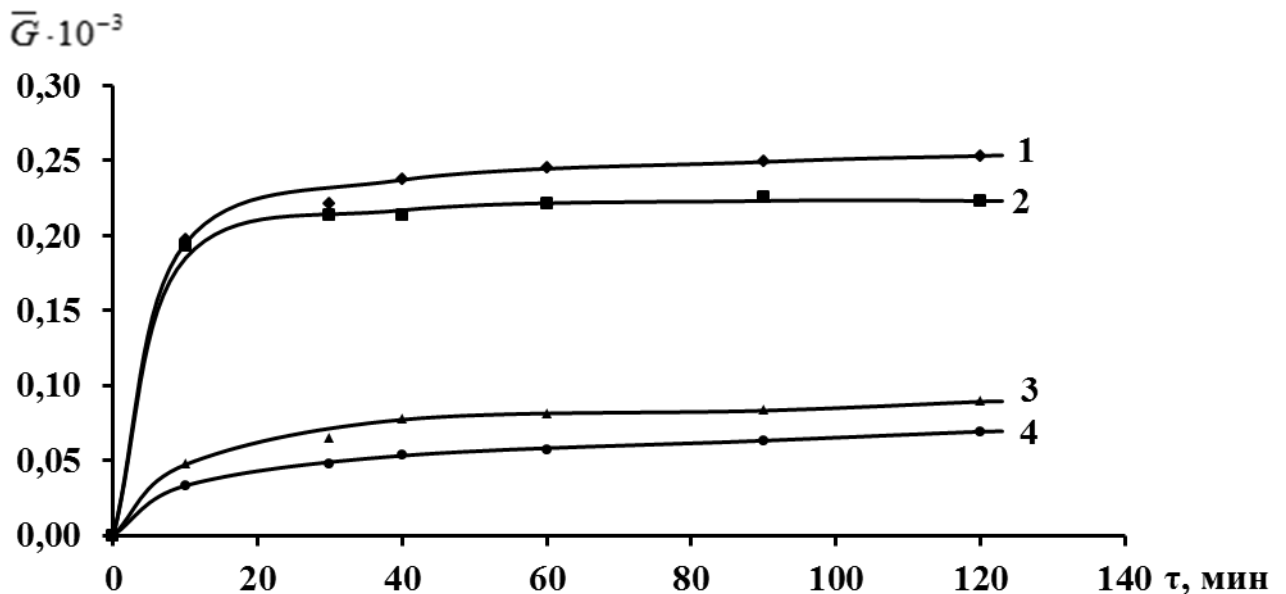
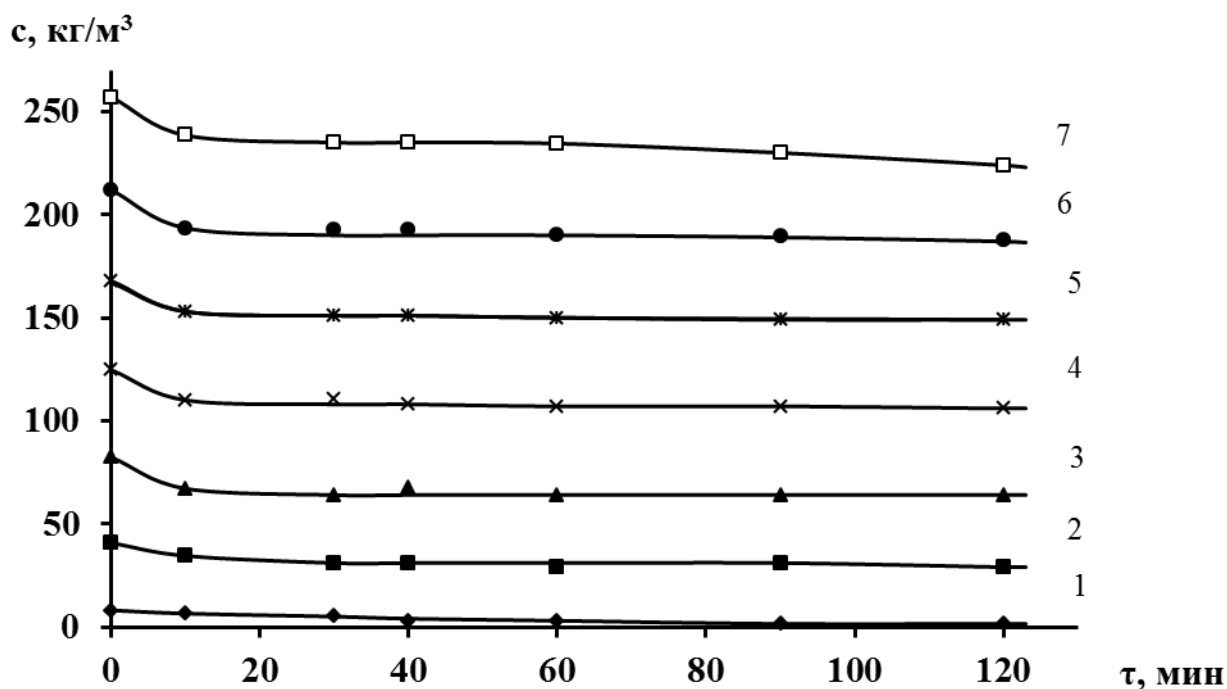


Рисунок 3.3 - Кінетичні криві насичення порохових гранул камфорою при різних щільностях гранул



криві: 1 –  $C_n=1\%$ ; 2 –  $5\%$ ; 3 –  $10\%$ ; 4 –  $15\%$ ; 5 –  $20\%$ ; 6 –  $25\%$ ; 7 –  $30\%$

Рисунок 3.4 – Зміна в часі концентрації камфори в розчинах при різному початковому його вмісті в розчині

З цих даних випливає, що в розглянутих умовах процес насичення піроксилінового порошку камфорою практично досягає рівноважного стану при використанні розчинів з її початковою масовою часткою від 1% до 20%. Для розчинів, що мають початкову масову частку більше 20% характерний подальший підйом кривих при продовженні насичення (криві 6, 7 на малюнку 3.1) і зниженні концентрації камфори в відповідному розчині (рис.3.4). Можна припустити, що при дуже великому часі витримки гранул в розчині ( $\tau \rightarrow \infty$ ) зростання вмісту камфори в них після досягнення рівноваги буде спостерігатися і при малих концентраціях камфори в розчині. Слід зазначити, що концентрація розчину досягає рівноважного значення досить швидко (рис.3.4), в той час як насичення гранул до рівноважного стану вимагає трохи більшого часу (рис.3.1).

Із зіставлення кінетичних залежностей, наведених на рисунках 3.1 і 3.2, випливає, що рівноважний вміст камфори в гранулах в значній мірі залежить від концентрації вихідного розчину, щільності гранул і досить слабо від



температури процесу. В останньому випадку криві практично встановлюються на одному рівноважному значенні вмісту камфори незалежно від температури (рис.3.2). Що стосується швидкості процесу насичення, що оцінюється за часом досягнення рівноважного стану, то вона зростає зі збільшенням концентрації розчину, температури і зменшенням щільності гранул.

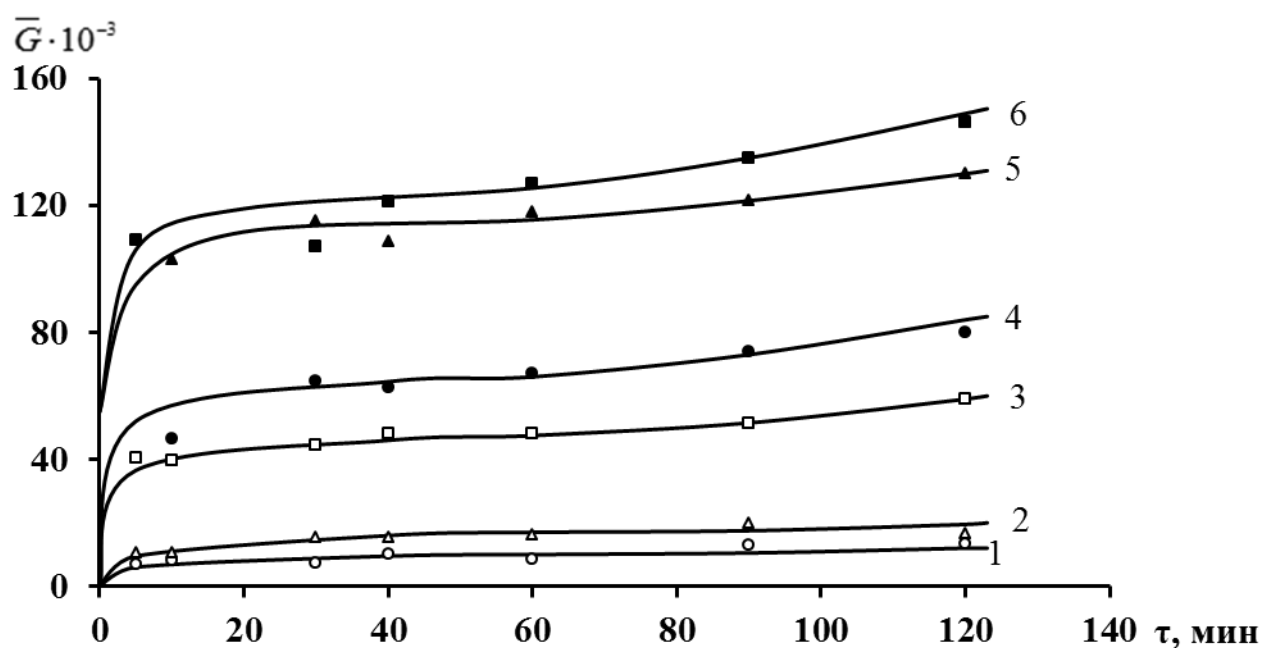
Дані з рівноваги в твердій і рідкій фазах при насиченні порошу флегматизаторами були використані для побудови ізотерм сорбції.

### **3.1.2 Насичення гранул дибутилфталатом рідинним способом**

Досліди з насичення порошу дибутилфталатом проводилися аналогічно дослідам з камфорою і в основному при тих же умовах, за винятком того, що в окремих випадках використовувався 100% дибутилфталат.

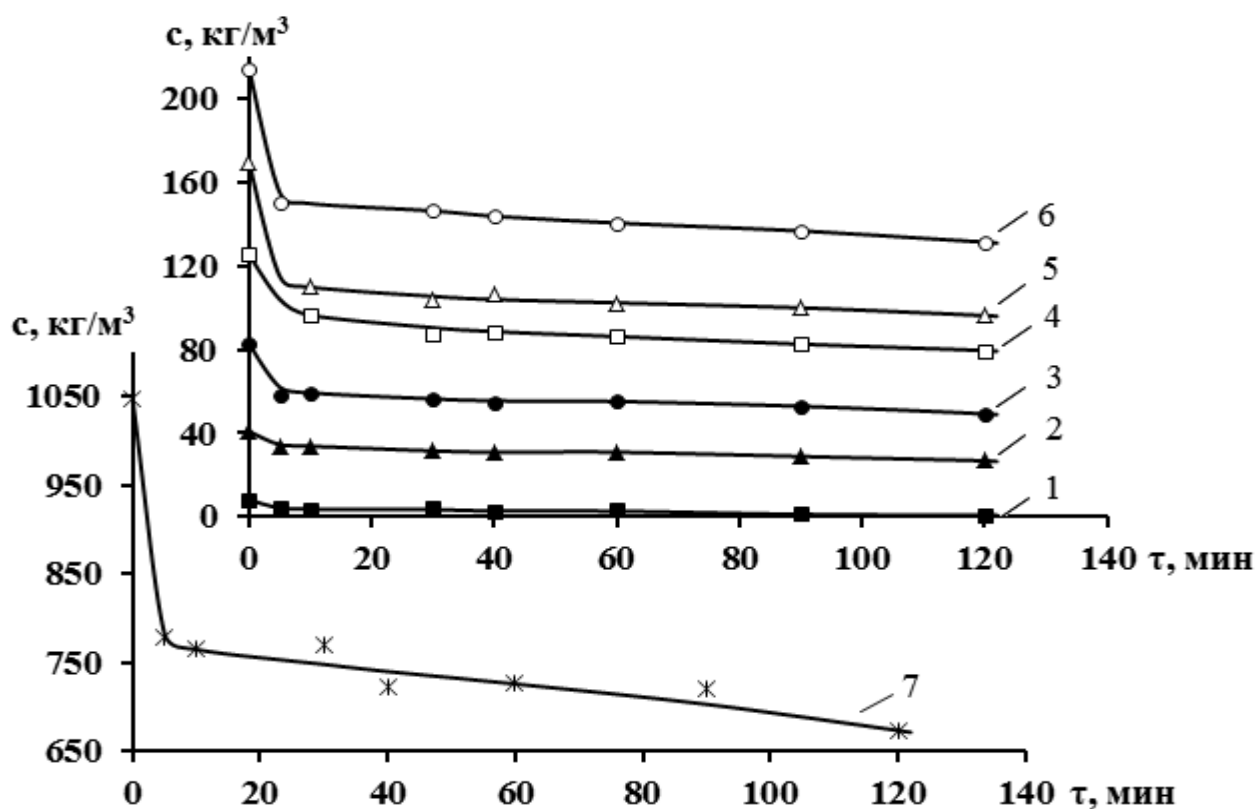
Кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом рідинним способом, отримані при температурі  $t = 50^{\circ}\text{C}$ , щільності гранул  $\rho_{\partial} = 1300 \text{ кг/м}^3$  і різний вміст дибутилфталата в розчині наведені на рис. 3.5, відповідні їм криві зміни концентрації дибутилфталата в розчині - на рисунку 3.6.

Як впливає з рисунка 3.5 характер досягнення рівноваги при насиченні гранул дибутилфталатом аналогічний камфори. На відміну від камфори в даному випадку підйом кінетичних кривих після досягнення рівноваги виявляється вже при малих вмістах дибутилфталата в вихідному розчині ( $C_n = 1\%$ ). З підвищенням концентрації розчину цей підйом стає більш вираженим і проміжок часу від досягнення рівноважного стану до початку підйому (величина плато на кривих) скорочується.



криві: 1 –  $C_n=1\%$ ; 2 –  $5\%$ ; 3 –  $10\%$ ; 4 –  $15\%$ ; 5 –  $20\%$ ; 6 –  $25\%$

Рисунок 3.5 – Кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом при різному початковому його вмісті в розчині



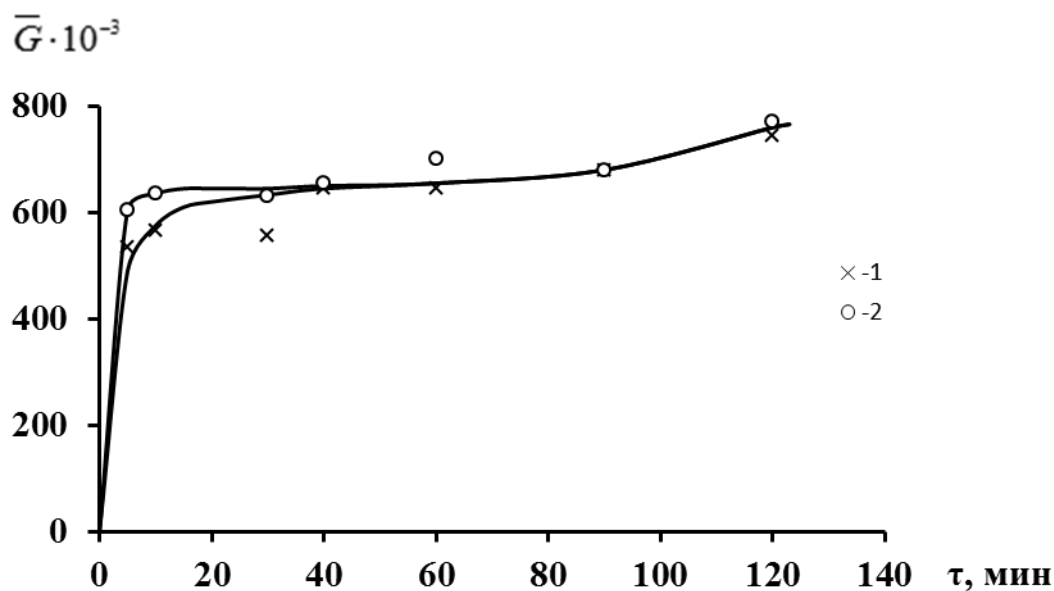
криві: 1 –  $C_n=1\%$ ; 2 –  $5\%$ ; 3 –  $10\%$ ; 4 –  $15\%$ ; 5 –  $20\%$ ; 6 –  $25\%$ ; 7 –  $100\%$

Рисунок 3.6 – Зміна в часі концентрації дибутилфталата в розчинах при різному його початковому вмісті

Концентрація розчину в процесі насичення гранул дибутилфталатом безперервно зменшується без виходу в рівноважний стан (рис. 3.6), що не дозволило побудувати ізотерми сорбції для такого процесу.

Таким чином, незалежно від початкової концентрації розчину, кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом, як і камфорою при великих концентраціях розчину, мають два перегини і можуть бути віднесені до кінетичних кривих двустадійного типу [19]. На першій стадії відбувається досить швидко досягнення рівноважного стану (квазірівновага), на другій - більш повільне підвищення вмісту флегматизатора в гранулах, що виражається в підйомі кривої.

Вплив температури на кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом має такий же характер, як і в разі камфори, тобто інтенсивність насичення зростає з підвищенням температури на кінетичній стадії і процес встановлюється приблизно на одному рівноважному значенні вмісту дибутилфталата в гранулах (рис. 3.7).



криві: 1 –  $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.7 – Кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом ( $C_n=100\%$ ,  $\rho_d=1300\text{ кг/м}^3$ ) при різних температурах

### 3.1.3 Насичення гранул дибутилфталатом емульсійним способом

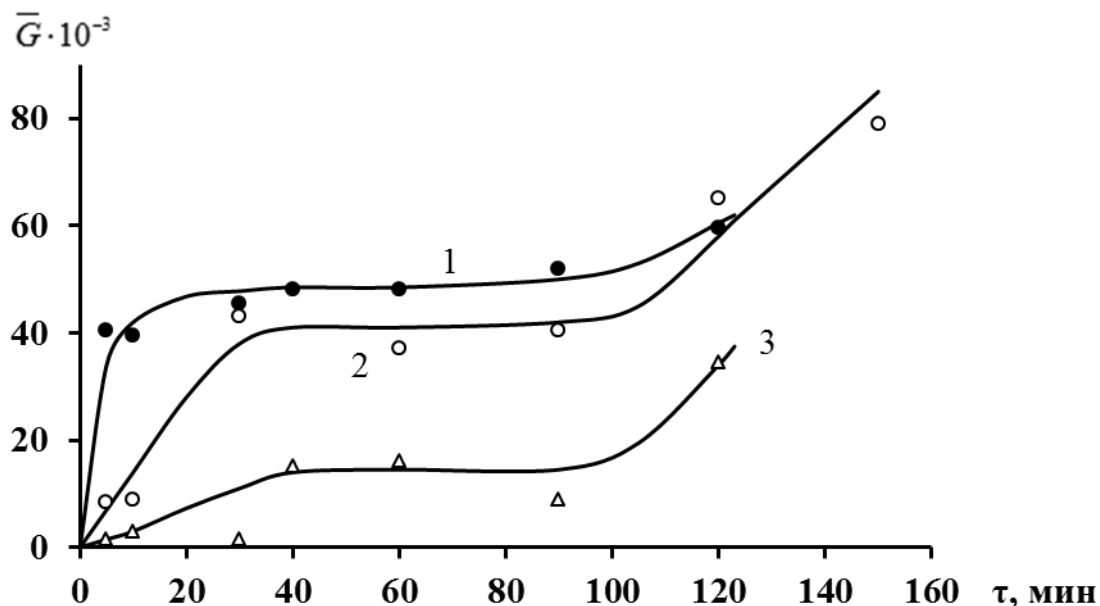
Флегматизація порохових гранул емульсійним способом полягала в їх обробці водною емульсією дибутилфталата або його розчину в етилацетаті. Диспергування при приготуванні емульсії в цьому випадку здійснювали пропелерної мішалкою при постійній частоті обертання, рівній 400 об/хв, протягом 20 хв, що забезпечувало візуально фіксуєму однорідність емульсії. Для підвищення стійкості емульсії в її дисперсійне середовище вводили емульгатор (міздровий клей) в кількості 1% (мас.) до води, а при використанні дибутилфталата не в розчині (100% вміст) - також певна кількість етилацетату.

У проведених дослідах визначали вплив на процес насичення порохових гранул часу насичення, концентрації розчину, температури процесу і при використанні 100% -вого дибутилфталата вмісту етилацетату в дисперсійному середовищі. Частота обертання мішалки, що визначає в даному випадку ступінь дисперсності емульсії залишалася такою ж, як і при її приготуванні ( $n = 400$  об/хв). Постійним був також модуль флегматизації, який дорівнював  $\mu_f = 2$ . Характеристики порохових гранул (розмір гранул, щільність) були такими ж як і при рідинному способі.

На рисунку 3.8 наведені кінетичні криві насичення порохових гранул дибутилфталатом при використанні його 10% - вого розчину в етилацетаті, емульгованого у воді при температурі  $t = 50^\circ\text{C}$ , в зіставленні з аналогічною кривою, отриманою рідинним способом при тих же умовах ( $C_n = 10\%$ ;  $t = 50^\circ\text{C}$ ).

Як видно з цього зіставлення представлені залежності мають практично однаковий характер. Криві відносяться до двустадійного типу, тобто досягають рівноважного стану і при продовженні насичення знову виходять на підйом. Відмінність полягає в швидкості досягнення рівноваги: для рідинного способу характерна велика швидкість насичення, ніж для емульсійного. Це можна пояснити тим, що при емульсійному способі поверхня порохових гранул змочена водою, яка певною мірою перешкоджає сорбції флегматизуючого

складу. Однак підйом кривих після рівноваги при емульсійному способі відбувається швидше, ніж при рідинному. З підвищенням модуля емульсії інтенсивність насичення і рівноважний вміст дибутилфталата в гранулах зменшуються.



криві: 1 - обробка гранул 10% - вим розчином дибутилфталата в спирті;  
 2 - обробка водною емульсією 10% - вого розчину дибутилфталата в  
 етилацетаті при  $\mu_{ем} = 20$ ; 3 - теж при  $\mu_{ем} = 40$

Рисуюнок 3.8 - Зіставлення кінетичних кривих насичення порохових гранул дибутилфталатом, отриманих при рідинному і емульсійному способах

На рисунку 3.9 наведені кінетичні криві насичення порохових гранул при обробці їх емульсією розчину дибутилфталата, отримані при обробці порохових гранул розчином з різним вмістом дибутилфталата.

З представлених даних випливає, що зі збільшенням масової частки дибутилфталата в розчині інтенсивність насичення і рівноважний вміст флегматизатора в гранулах зростають, а також більшою мірою проявляється двохстадійний характер кривих.

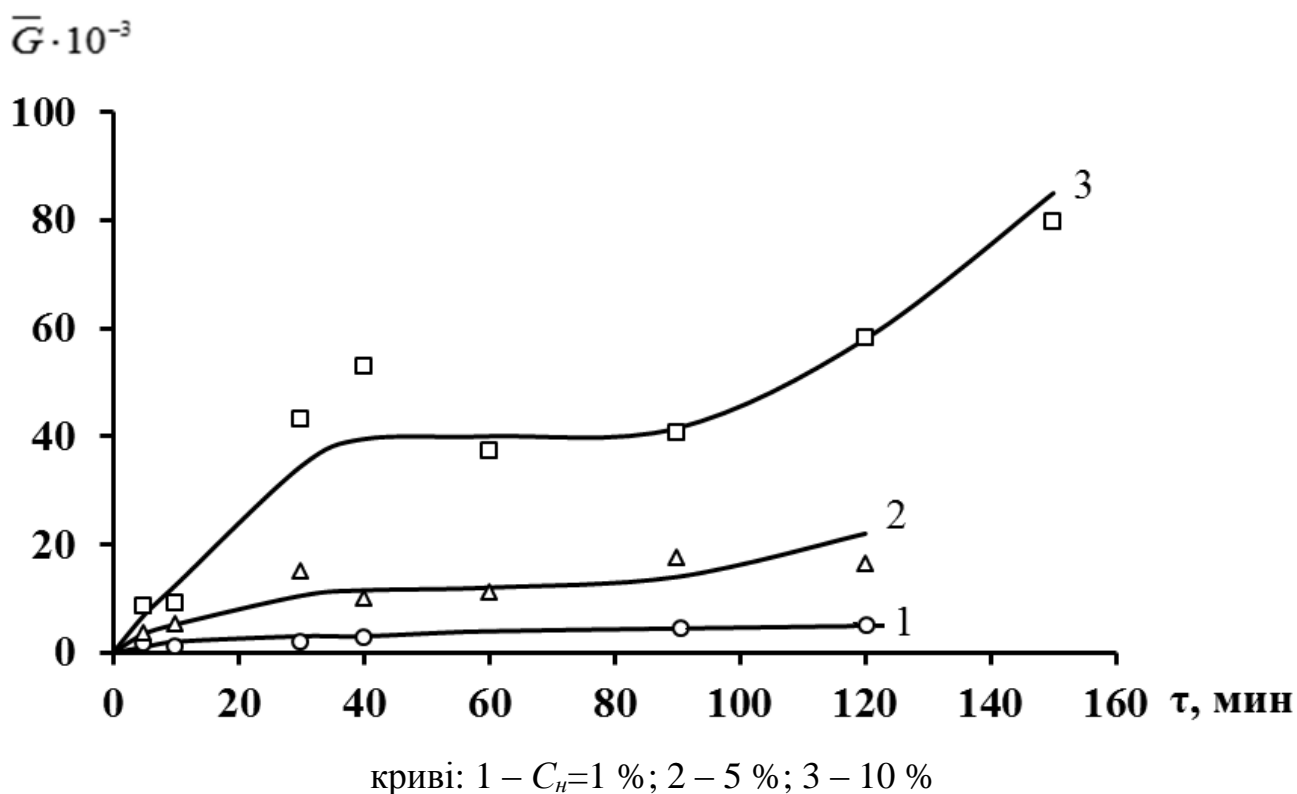
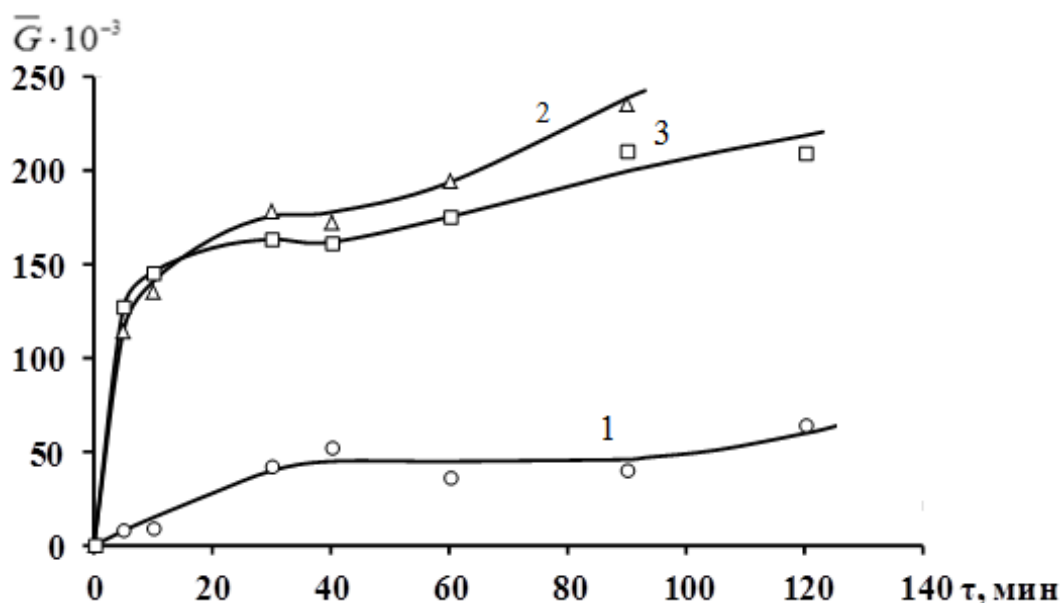


Рисунок 3.9 – Кінетичні криві насичення порохових гранул при обробці їх емульсією розчинів дибутилфталата в етилацетаті при температурі  $50^\circ\text{C}$  і модулі емульсії, рівному 20

Зіставлення кінетичних кривих, отриманих емульсійним насиченням порохових гранул  $10\%$  -вим розчином дибутилфталата в етилацетаті і  $100\%$  -вим дибутилфталатом, при вмісті в дисперсійному середовищі емульсії  $10$  мас.% етилацетату, а також при введенні цієї кількості (за абсолютною величиною) в дибутилфталат, наведено на рисунку 3.10.

З цього зіставлення випливає, що інтенсивність емульсійного насичення при використанні  $100\%$  -вого дибутилфталата, як і при рідинному способі флегматизації, значно вище, ніж при використанні розчину дибутилфталата, тобто залежить від кількості флегматизатора, що контактує з порошком. Кінетичні криві, отримані при введенні однієї і тієї ж кількості етилацетату в дисперсійне середовище і безпосередньо в дибутилфталат, на кінетичній і рівноважній стадіях (криві 2 і 3) майже збігаються, на післярівноважній стадії крива, отримана при введенні етилацетату в дибутилфталат (крива 3) розташовується трохи нижче. Близьке їх розташування показує, що в даному

випадку етилацетат є компонентом флегматизуючого складу, незалежно від того куди він вводиться - в дисперсійне середовище або безпосередньо в флегматизатор



криві: 1 - емульсія 10% - вого розчину дибутилфталата в етилацетаті;

2 емульсія 100% - вого дибутилфталата з 10 мас. % етилацетату в дисперсійному середовищі;

3 - емульсія 90% - вого розчину дибутилфталата в етилацетаті;

Рисунок 3.10 - Кінетичні криві, отримані при різних умовах емульсійного насичення порохових гранул дибутилфталатом

В цілому кінетичні криві мають такий же характер, як і попередні, що вказує на однаковий механізм сорбційного насичення піроксилінового порошу флегматизаторами незалежно від застосовуваного способу флегматизації.

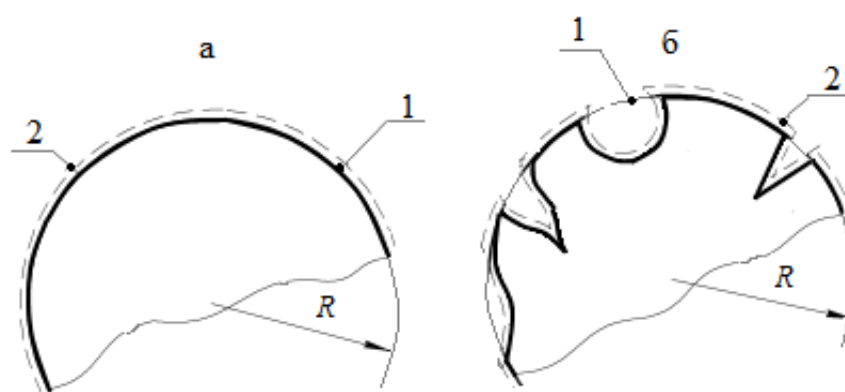
### 3.2 Фізична модель процесу насичення. Ізотерми сорбційного насичення порохових гранул камфорою

При аналізі та розрахунках процесу насичення флегматизатором піроксилінового порошу, гранульованого лаковим способом, будемо виходити з того, що порохові елементи являють собою гранули сферичної форми. Їх

насичення здійснюється складом, що складається як мінімум, з двох компонентів - пластифікаторів нітратів целюлози, один з яких (менш активний по відношенню до нітратів целюлози) є розчинником іншого (розділ 1), тобто незалежно від способу флегматизація проводиться розчином основних флегматизаторів (одного або декількох).

У загальному випадку процес насичення можна уявити як суперпозицію двох механізмів взаємодії розчину з поверхнею гранули: капілярного і сорбційного. При капілярному механізмі відбувається заповнення розчином капілярів (пор, тріщин і т.д.), що виходять на поверхню гранули, з наступним відкладенням в них флегматизатора у вигляді окремої фази. Очевидно, що при розвиненій капілярно-пористій системі поверхневих шарів це відкладення визначатиме вміст флегматизатора в поросі після флегматизації.

Сорбційний механізм включає адсорбцію флегматизатора поверхнею гранули з розчину, що контактує з нею, і проникнення (дифузію) флегматизатора в полімерну (нітратцелюлозну) матрицю гранули. При наявності в поверхневому шарі капілярно-пористої системи (порова модель поверхневого шару [14]) сорбційна поверхня включає також внутрішню поверхню капілярів і пор, які зв'язані з геометричною поверхнею гранули (рис. 3.11).



а - монолітна; б - порова

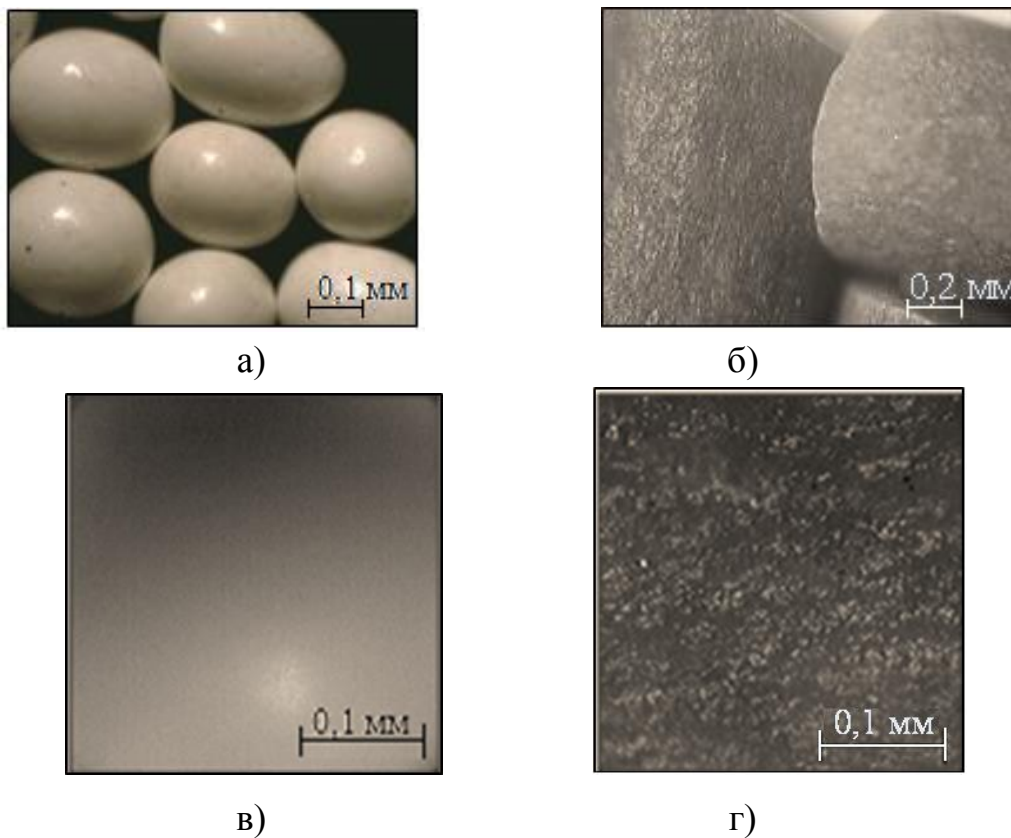
1 - геометрична поверхня гранули; 2 - сорбційна поверхня

Рисунок 3.11 - Моделі поверхневого шару гранули



Особливість лакового (сферичного) порошу полягає в тому, що, згідно з літературними даними [31], в його порохових елементах, як правило, відсутні пори на поверхні. Проведений нами мікроскопічний аналіз поверхні порохових гранул при збільшенні в 120 разів також показав, що нітратцелюлозні гранули, отримані лаковим способом, на відміну від піроксилінового порошу, виготовленого пресовим способом, мають гладку глянцеvu поверхню (рис.3.12).

Це дозволяє для наближених розрахунків прийняти, так звану, «монолітну» модель поверхні гранули [14], тобто знехтувати наявністю на ній пористості і вважати, що сорбційна поверхня збігається з геометричною поверхнею гранули (рис. 3.11а).



а - лакові гранули (зб.  $\times 45$ );

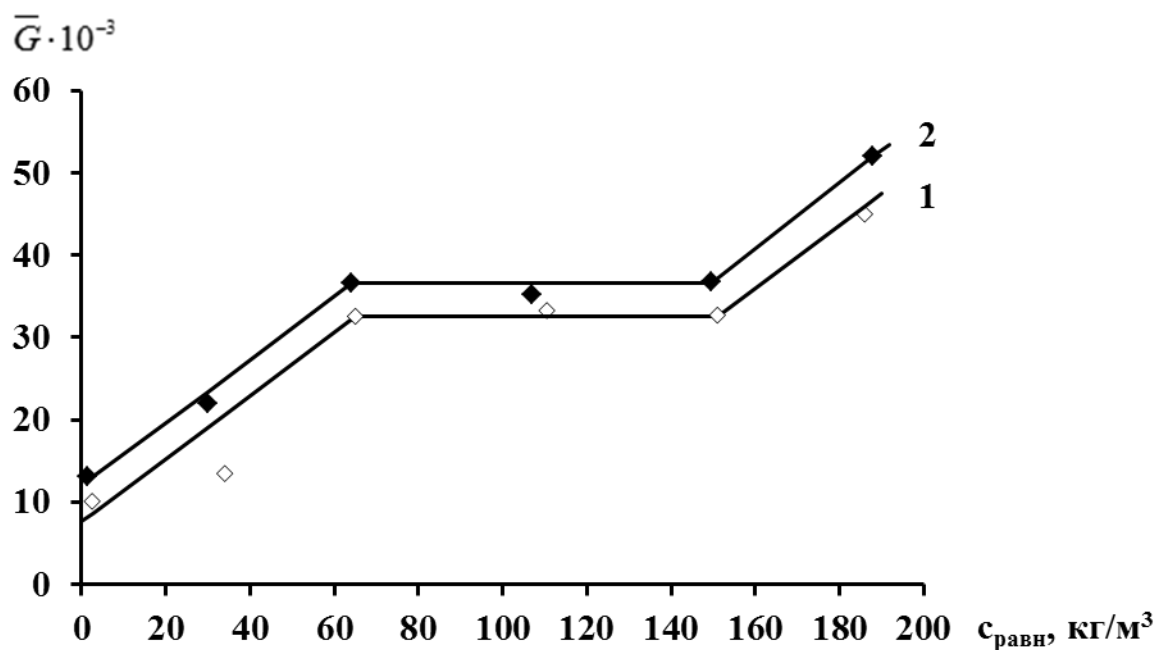
б - пресові гранули (зб.  $\times 30$ );

в - поверхня лакових гранул (зб.  $\times 120$ );

г - поверхня пресових гранул (зб.  $\times 120$ )

Рисунок 3.12 - Порівняння поверхні гранул, отриманих лаковим і пресовим способами

Розглядаючи процес насичення порохових гранул, отриманих лаковим способом камфорою, як сорбцію з розчину, і використовуючи експериментальні дані з кінетики (підрозділ 3.1) для невеликих концентрацій розчину можна побудувати ізотерми, що характеризують його. На рисунку 3.13 наведені такі ізотерми, отримані при температурах 30 °С і 50 °С.



криві: 1 -  $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 -  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.13 - Ізотерми сорбції камфори гранулами нітрату целюлози

Аналіз цих ізотерм з урахуванням класифікації Гіліса [32, 33] дозволив встановити ряд їх особливостей:

- увігнутість щодо осі абсцис при порівняно невеликих концентраціях розчину, що характерно для ізотерм класу Ленгмюра;
- наявність яскраво вираженого плато, тобто в певному діапазоні зміни концентрації розчину сорбція залишається постійною, що може бути пояснено повним насиченням адсорбційного молекулярного шару на поверхні;

- підйом ізотерм в області високих концентрацій розчину (після плато), який можна розглядати як інтенсивний перехід камфори всередину гранули після насичення адсорбційного шару;
- перетин ізотермами осі ординат в області низьких концентрацій розчину, який вказує на велику енергію сорбції через досить високу спорідненість камфори до нітратів целюлози;
- лінійність ізотерм, що свідчить про сталість числа активних центрів адсорбції, що в даному випадку пов'язане з пластифікацією (набуханням) нітрату целюлози і проникненням камфори всередину гранули (розкриття «внутрішньої поверхні пропорційно кількості сорбуючої речовини, в результаті чого у міру заповнення одних центрів з'являються нові» [32]).

Розвиваючи сорбційну модель насичення флегматизатором порохових гранул, отриманих лаковим способом, можна уявити, що цей процес за аналогією з іншими подібними процесами, наприклад, водопоглинання полімерами [34], складається з двох стадій: взаємодії молекул флегматизатора, знаходяться в розчині, з поверхнею гранули (адсорбції) і проникнення флегматизатора з поверхні вглиб гранули (дифузії).

Адсорбція відбувається на початковій стадії насичення і полягає в заповненні молекулами флегматизатора активних центрів поверхні з утворенням на ній адсорбційного шару, товщина якого має порядок ефективного діаметра молекули флегматизатора. При цьому досить швидко встановлюється рівноважний стан поверхні з розчином. Активні центри в даному випадку мають як фізичну, так і хімічну природу, останні являють собою полярні функціональні групи макромолекул нітрату целюлози, що виходять на поверхню гранули.

На цій стадії нітратцелюлозна основа гранул знаходиться, як правило, в склоподібному стані. Можливість проникнення молекули в цьому випадку пов'язана з появою поблизу неї мікропорожнини - вакансії, об'єм якої перевищує об'єм молекули [16]. В даному випадку така можливість

визначається тепловим коливанням тільки атомів, що складають ланки і функціональні групи макромолекул. Тому на початковій стадії насичення дифузія флегматизатора всередину гранули обмежена, процес насичення визначається адсорбцією.

Коли концентрація флегматизатора в адсорбційному шарі на поверхні досягає певного значення, при якому температура склування нітрату целюлози стає рівною температурі процесу, що проводиться, відбувається перехід поверхні гранул і прилеглих до неї шарів зі склоподібного у високоеластичний стан (пластифікування). Воно виражається в руйнуванні зв'язків між макромолекулами нітрату целюлози і утворенням нових зв'язків між функціональними групами макромолекул і молекулами флегматизатора. Для високоеластичного стану характерно збільшення кількості динамічних мікропор за рахунок сегментальної рухливості макромолекул. В цьому випадку процес насичення гранул флегматизаторами визначається його дифузією з адсорбційного шару всередину гранули. У гранулі формується пластифікована зона насичення з міцно зафіксованими за рахунок міжмолекулярних зв'язків молекулами флегматизатора.

Очевидно, що в формуванні пластифікованої зони певну роль грає розчинник, що входить у флегматизуючий склад. Він також взаємодіє з нітратами целюлози, але має меншу з ними сумісність, ніж основний флегматизатор. Його попередня взаємодія з нітратами целюлози сприяє деякому набуханню поверхневого шару гранули, що полегшує дифузію основного флегматизатора. У деяких випадках, наприклад, при флегматизації камфорою, розчинник (етиловий спирт) є також технологічним компонентом, після завершення процесу насичення видаляється з гранул.

Надлишок вільних (після насичення функціональних груп макромолекул нітрату целюлози) молекул флегматизатора з утвореної пластифікованої зони надходить вглиб гранули, збільшуючи товщину цієї зони. В результаті пластифікована зона просувається до центру гранули, аж до повного «розсклування» гранули і вирівнювання концентрації флегматизатора в її

об'ємі. При цьому можна прийняти, що протягом всього процесу насичення рівновага між адсорбційним шаром на поверхні гранули і розчином в умовах надлишку розчину не порушується. Відхід молекул флегматизатора з поверхні всередину гранули компенсується захопленням поверхнею нових молекул з розчину, в результаті чого концентрація флегматизатора на поверхні (адсорбційному шарі) залишається постійною. В умовах нестачі розчину концентрація в адсорбційному шарі також залишається постійною, але зростання товщини пластифікованої зони зупиняється на певній її величині.

Слід зазначити, що товщина пластифікованої зони не обов'язково збігається з товщиною флегматизованої зони, яка визначає закономірності горіння порохової гранули. Як правило, флегматизована зона трохи перевищує пластифіковану зону за рахунок дифузії з неї молекул флегматизатора, концентрація яких в прилеглих шарах недостатня для пластифікації («розсклування») нітрату целюлози. Таким чином, пластифікована зона є частиною флегматизованої. В окремому випадку флегматизована зона може і не містити пластифіковану зону.

Нижченаведений аналіз процесу флегматизації піроксилінового порошу, гранульованого лаковим способом, його горіння, і відповідні розрахунки проведені на підставі даної фізичної моделі.

### **3.3 Експериментальні дослідження зміни фізичного стану порохів гранул в процесі їх насичення флегматизатором**

Для підтвердження запропонованої фізичної моделі флегматизації піроксилінового порошу, гранульованого лаковим способом, були проведені експериментальні дослідження зрізів гранул, флегматизованих при різних умовах, з використанням мікроскопічного аналізу. Цими дослідженнями було встановлено можливість візуалізації пластифікованої зони за рахунок зміни оптичних властивостей нітратів целюлози при їх «розсклуванні». В результаті

ця зона стає прозорою («льодяникової»), що фіксується за допомогою мікроскопа.

### 3.3.1 Зміна фізичного стану гранул при насиченні рідинним способом

На рисунку 3.14 представлені мікрофотографії порохових гранул, оброблених розчинами з різним вмістом камфори при температурі 50°C (мікроскопічний аналіз проводили при збільшенні в 45 разів також при температурі 50°C). Ці мікрофотографії відповідають експериментальним точкам на кривих 1, 4 і 6, наведених на рисунку 3.1 (аналізували проби відповідних зразків гранул).

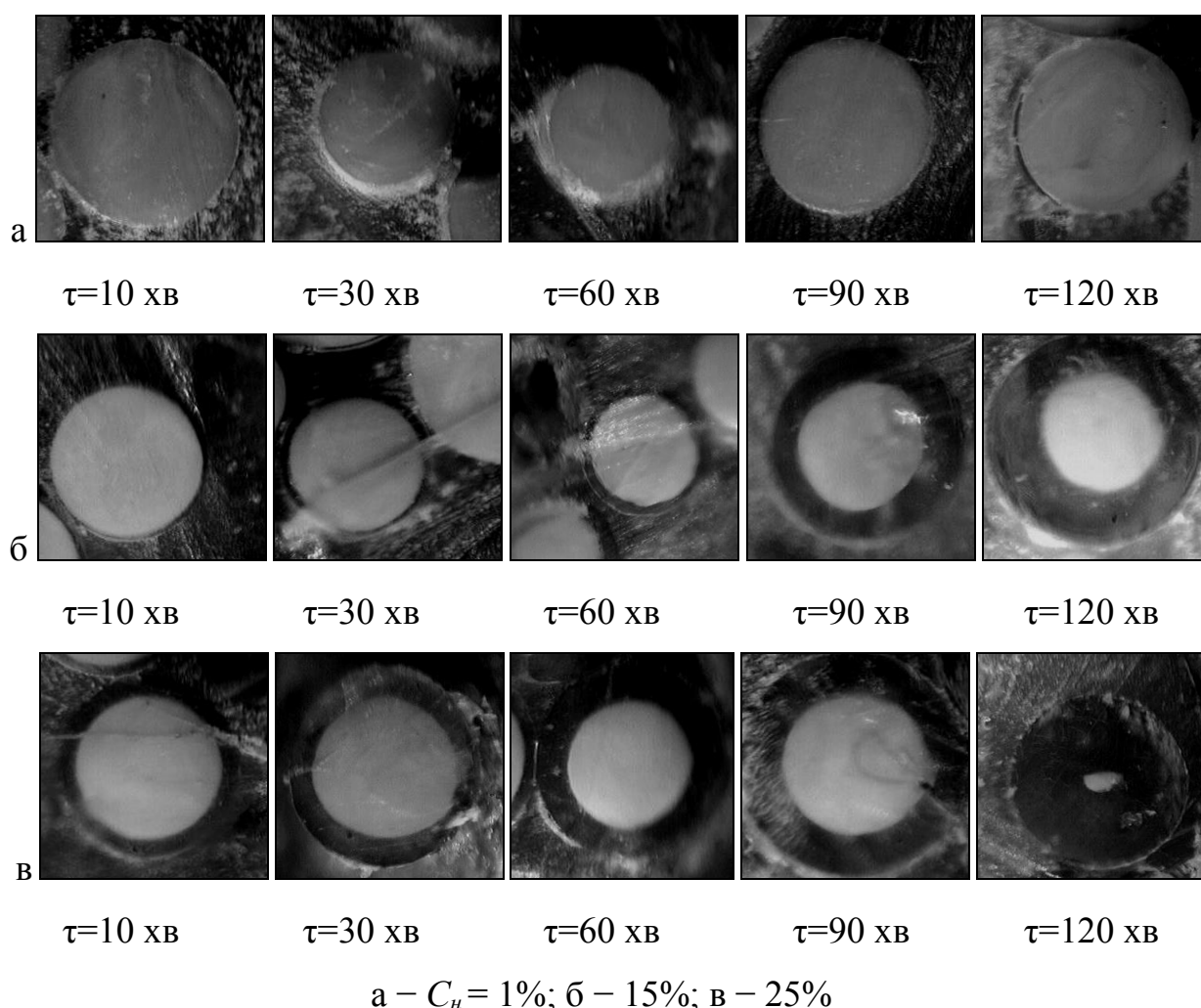


Рисунок 3.14 - Зрізи порохових гранул з різними часом насичення і початковим вмістом камфори в розчині (зб.  $\times 45$ )

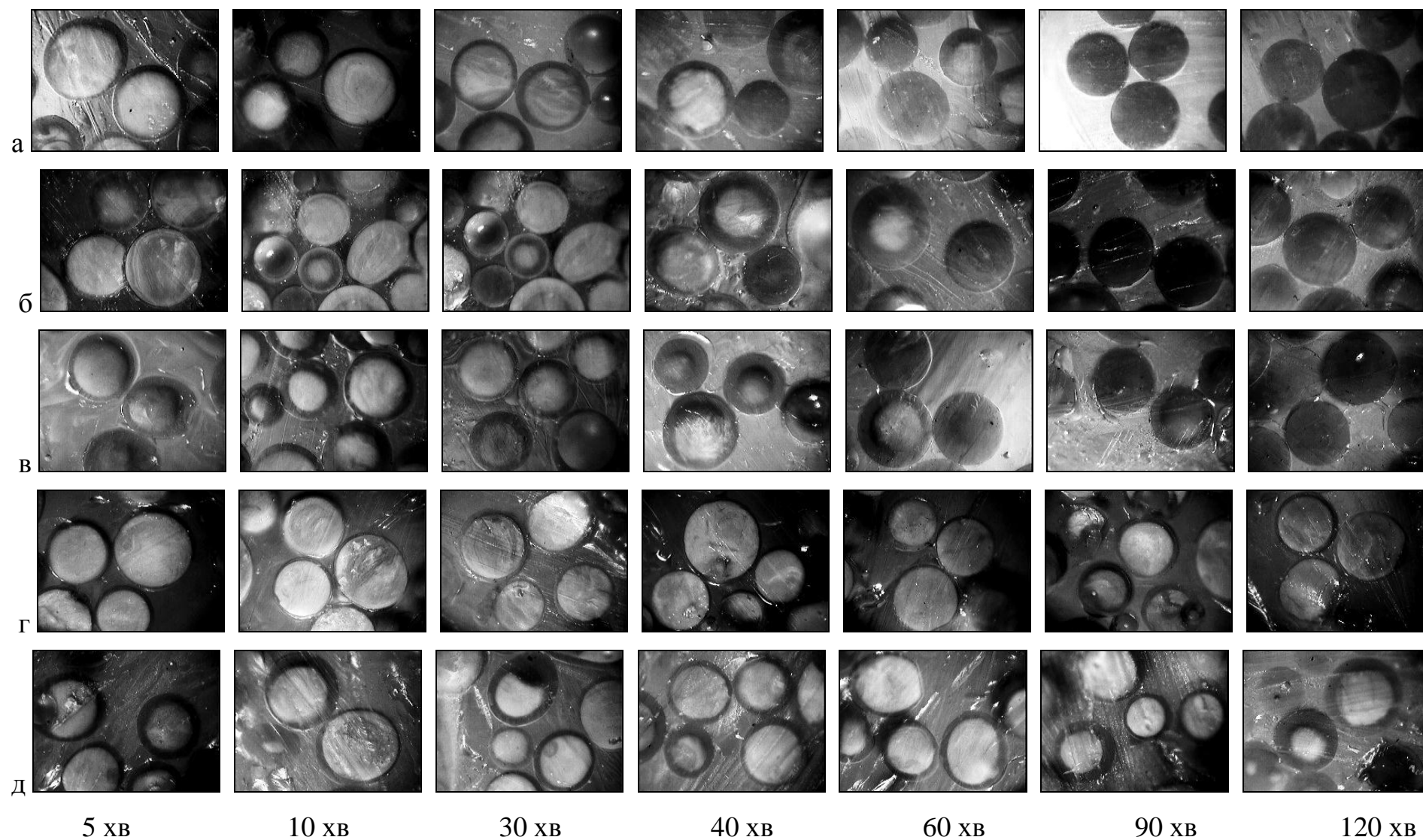
З цих мікрофотографій випливає, що при концентрації камфори в розчині 1 мас. % і насиченні протягом 120 хв (рис. 3.14а) пластифікована зона в гранулах відсутня. Це свідчить, що за цих умов концентрація камфори, що сорбується на поверхні, не досягає значення, при якому відбувається «розсклювання» нітрату целюлози (температура склювання вище температури процесу насичення). Зі збільшенням концентрації розчину до 15 мас. % вже через 60 хв в гранулах виявляється пластифікована зона (рис. 3.14б), що дозволяє припустити про досягнення зазначеної концентрації. При масовій частці камфори в розчині 25% пластифікована зона є вже через 10 хв (рис. 3.14в). Час витримки гранул в розчині визначає величину цієї зони, наприклад, при масовій частці камфори в розчині 25% і насиченні 120 хв гранула майже повністю «розсклювана» (рис. 3.14в).

Аналогічна картина зміни фізичного стану порохових гранул спостерігається і при використанні в якості флегматизатора дибутилфталата, представлена на рисунку 3.15 і відповідна кінетичним кривим, наведеним на рисунках 3.5 і 3.7.

У той же час, аналіз цих даних показує, що насичення гранул дибутилфталатом відбувається більш інтенсивно, ніж камфорою. На відміну від камфори навіть при використанні 1% -вого розчину дибутилфталата пластифікована зона в гранулах утворюється вже через 5 хв від початку насичення (рис. 3.15а). При більш тривалому насиченні її товщина збільшується, а через 40 хв з'являються повністю «розсклювані» гранули. Зі збільшенням часу насичення до 60 хв і більше кількість таких гранул зростає і надалі все гранули стають «розсклюваними». Приблизно цьому часу відповідає підйом кінетичних кривих після досягнення рівноваги, що більш явно спостерігається при збільшенні початкової концентрації розчину (дивись рисунок 3.7, а також рисунки 3.15б і 3.15в).







а –  $C_n=1\%$ ,  $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б –  $15\%$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в –  $25\%$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; г –  $100\%$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; д –  $100\%$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

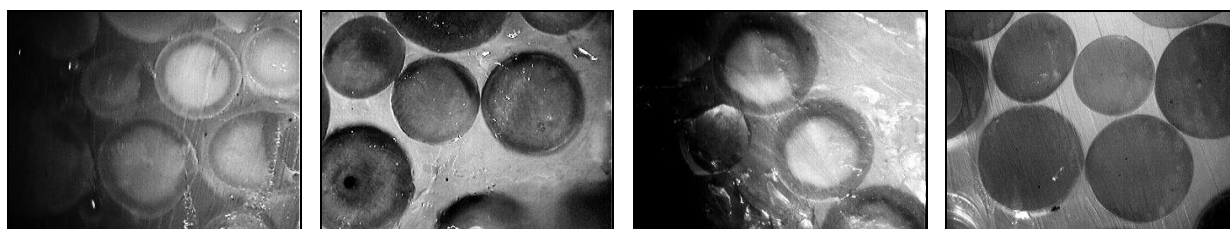
Рисунок 3.15 – Мікрофотографії зрізів гранул, насичених дибутилфталатом рідинним способом

Таким чином, якісно насичення порохових гранул камфорою і дибутилфталатом характеризується одними і тими ж закономірностями. Різниця виражається лише в кількісному відношенні, що пов'язано з різними дифузійними властивостями і спорідненістю цих флегматизаторів до нітратів целюлози і може бути оцінена за кінетикою процесу. Відповідно, якщо припустити, що відсутність послярівноважного підйому на кінетичних кривих насичення гранул камфорою при відносно малих концентраціях розчину пов'язано з недостатньо тривалим проведенням цього процесу, то отримані дані вказують на один механізм насичення незалежно від виду флегматизатора.

Слід також зазначити, що використання дибутилфталата як індивідуального флегматизатора (без розчинника) при температурі  $t = 50^{\circ}\text{C}$  практично не призводить до пластифікації полімерної основи гранул (рисунок 3.15г), невелика пластифікована зона з'являється при температурі  $t = 70^{\circ}\text{C}$  (рис.3.15д). У той час як навіть 1% -вий його розчин з перших хвилин насичення дає пластифіковану зону з подальшим повним розклуванням гранул (рис. 3.15а). Це підтверджує зроблений вище висновок (розділ 1) про більш високу флегматизуючу дію багатокомпонентних складів, як правило, що містять розчинник нітратів целюлози, в порівнянні з індивідуальними флегматизаторами.

### **3.3.2 Зміна фізичного стану гранул при насиченні емульсійним способом**

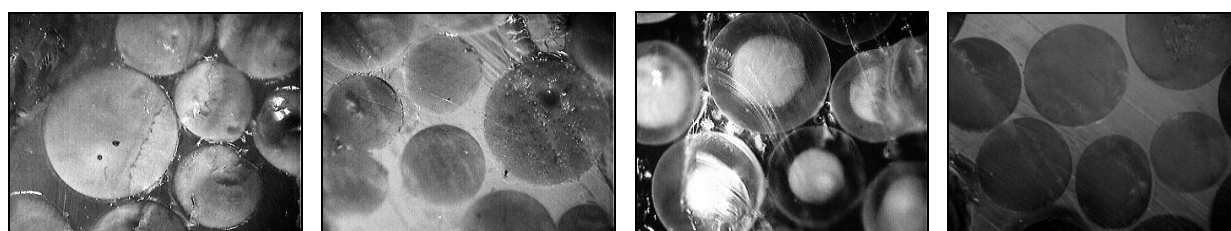
Результати мікроскопічного аналізу зрізів порохових гранул, насичених дибутилфталатом емульсійним способом наведені на рисунках 3.16 і 3.17.



а                                      б                                      в                                      г

а –  $\tau = \text{хв}$ ; б – 10 хв; в – 40 хв; г – 120 хв

Рисунок 3.16 – Мікрофотографії зрізів гранул, насичених емульсійним способом дибутилфталатом із 10 %-вого розчину при різному часі насичення



а                                      б                                      в                                      г

а –  $k=0\%$ ; б – 1 %; в – 5 %; г – 10 %

Рисунок 3.17 – Мікрофотографії зрізів гранул, насичених емульсійним способом 100 %-вим дибутилфталатом при різному вмісті етилацетату в дисперсійному середовищі

На рисунку 3.16 мікрофотографії зрізів отримані для випадку насичення з 10% -вого розчину дибутилфталата в етилацетаті, емульсованого у воді при  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $\mu_{\text{ем}}=20$  і різному часу обробки гранул. Їх порівняння з мікрофотографіями, отриманими при рідинному способі насичення (рис. 3.15) показує, що обидві фізичні картини розвитку процесу близькі. В даному випадку, як і при рідинному способі, швидкість насичення досить висока, вже через 5 хв обробки гранул емульсією в них з'являється стійка пластифікована зона, яка при подальшому насиченні зростає і до 120 хв гранули повністю «розскловується». Також при використанні тільки одного (100% -вого) дибутилфталата процес насичення характеризується дуже малою інтенсивністю, що свідчить про відсутність в цьому випадку пластифікованої

зони в гранулах (рис. 3.17а). Введення ж в дисперсійне середовище емульсії етилацетату різко підвищує швидкість процесу насичення, вже при концентрації  $k = 5\%$  з'являється пластифікована зона, а при концентрації  $k = 10\%$  гранули повністю «розскловані», тобто етилацетат в даному випадку також грає роль додаткового компонента флегматизуючого складу (рис. 3.17).

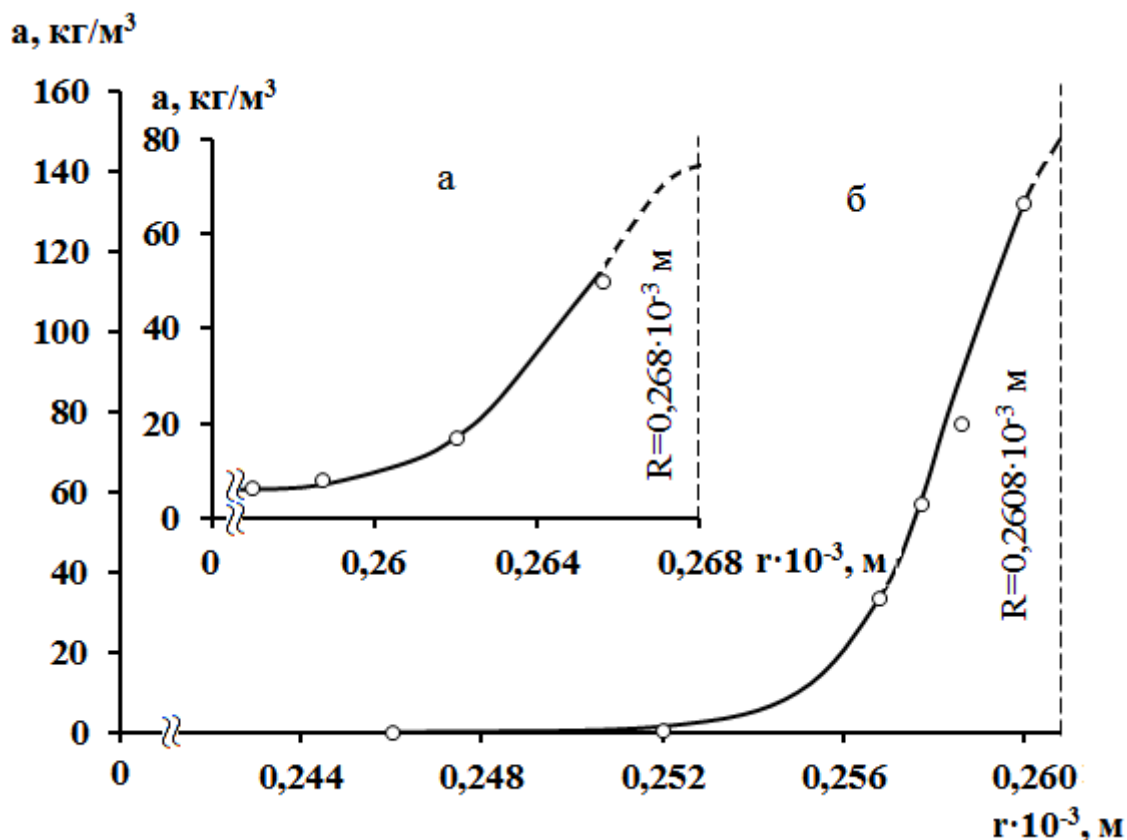
Таким чином, характер взаємодії порохових гранул з флегматизуючим складом при емульсійному способі флегматизації такий же як і при рідинній флегматизації. Це вказує на один і той же механізм процесу насичення порохових гранул флегматизуючою речовиною незалежно від способу флегматизації.

#### **4. РОЗПОДІЛ ФЛЕГМАТИЗАТОРА В ПОРОХОВИХ ГРАНУЛАХ. ЗВ'ЯЗОК МІЖ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ ФЛЕГМАТИЗАТОРА І ШВИДКІСТЮ ГОРІННЯ ПОРОХУ**

Насичення порохових гранул флегматизуючою речовиною поряд із загальним вмістом цієї речовини в поросі характеризується також його розподілом всередині гранул. Це важлива для флегматизованих порохів характеристика, яка через зміну швидкості горіння за товщиною палаючого зводу<sup>11</sup> визначає закономірність газоутворення, а відповідно ефективність порохового заряду. У той же час відомості про розподіл концентрації флегматизатора в лакових (сферичних) порохах носять суперечливий характер (розділ 1), а кількісні дані про зв'язок між розподілом флегматизатора і зміною швидкості горіння за радіусом (товщиною склепіння, що горить) порохових гранул взагалі відсутні.

##### **4.1 Експериментальні профілі розподілу флегматизатора в порохових гранулах і їх математичний опис**

Для дослідження розподілу флегматизатора в порохових гранулах, виготовлених лаковим способом і оброблених спиртовим розчином флегматизатора, був використаний метод пошарового стравлювання (розділ 2). За допомогою цього методу визначали зміну концентрації флегматизатора за радіусом гранул. Отримані при заданих параметрах процесу насичення експериментальні розподіли концентрації дибутилфталата і камфори наведені на рисунку 4.1.

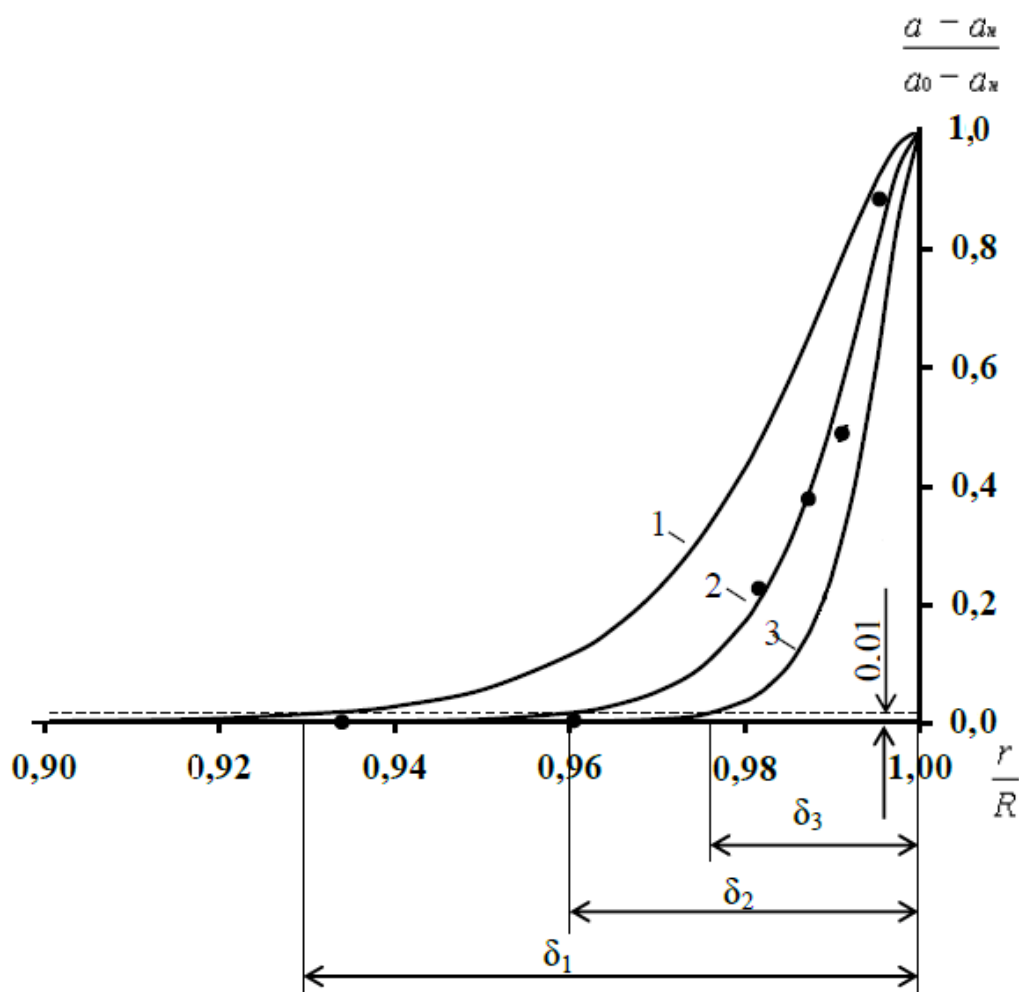


а - дибутилфталат;  $C_H = 1\%$ ;  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 5$  хв;

б - камфора;  $C_H = 10\%$ ;  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 60$  хв

Рисунок 4.1 - Експериментальний розподіл концентрації дибутилфталата і камфори за радіусом порохівих гранул

Аналіз цих даних показує, що за радіусом гранули концентрація флегматизатора змінюється нерівномірно у вигляді спадаючих до осі абсцис кривих. Поблизу поверхні гранули відбувається досить різке падіння концентрації, при віддаленні від поверхні концентраційні криві поступово наближаються до осі абсцис, що характерно для дифузійних процесів. Останнє призводить до невизначеності при оцінці товщини флегматизованої зони, так як чітка концентраційна межа цієї зони відсутня. В якості характерної товщини флегматизованої зони в подальших розрахунках брали відстань від поверхні гранули до точки на кривій, на якій концентрація флегматизатора становить 1% від її значення на поверхні (рис. 4.2).



криві: 1 -  $m = 70$ ;  $\delta_1 = 17,6$  мкм; 2 -  $m = 120$ ;  $\delta_2 = 10,4$  мкм;  
3 -  $m = 200$ ;  $\delta_3 = 7,2$  мкм

Рисунок 4.2 - Зіставлення розрахункових і експериментальних профілів розподілу концентрації камфори при  $C_n = 10\%$ ;  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 60$  хв

Для розрахунку характеристик горіння флегматизованих порохів необхідно мати в розпорядженні аналітичний вираз розподілу концентрації в порохових гранулах. Однак отримати такий вираз на підставі рішення рівняння дифузії складно і його використання не має достатніх підстав при флегматизації піроксилінового пороху (розділ 1). Тому в даній роботі пропонується представляти розподіл концентрації флегматизатора у вигляді безрозмірних профілів і апроксимувати їх наступною залежністю

$$\frac{a - a_n}{a_0 - a_n} = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^m \right]^2, \quad (4.1)$$

де  $a$ ,  $a_n$ ,  $a_0$  - концентрація флегматизатора: поточне значення, в центрі порохового елемента, на його поверхні.

Показник ступеня  $m$  в залежності (4.1) будемо називати параметром розподілу (флегматизації), який характеризує форму профілю розподілу і визначає товщину флегматизованого шару. Його значення для конкретних умов встановлюється експериментально.

На рисунку 4.2 наведені графіки, на яких точками представлений експериментальний профіль розподілу концентрації при насиченні порохових гранул камфорою ( $C_n = 10\%$ ,  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 60$  хв) і лініями профілі розподілів концентрації, розраховані за залежністю (4.1) при значеннях параметра флегматизації  $m = 70; 120; 200$ . Як випливає з цих графіків при відповідному підборі значення параметра флегматизації, в даному випадку  $m = 120$ , експериментальний режим розподілу добре описується залежністю (4.1).

З рисунка 4.2 також випливає, що зі зменшенням параметра флегматизації профілі розподілу концентрації стають більш пологими і товщина флегматизованого шару збільшується.

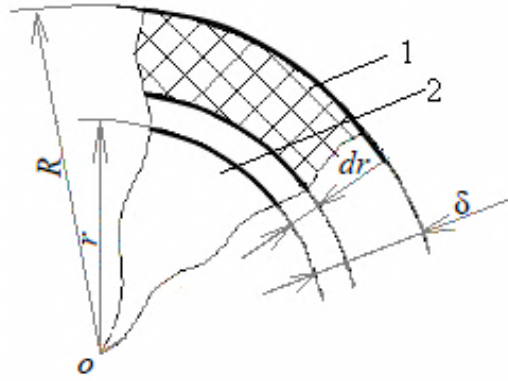
Таким чином, при відомому значенні параметра  $m$  залежність (4.1) може бути використана для опису розподілу флегматизатора в порохових гранулах і відповідно для розрахунку характеристик горіння флегматизированого порошу.

## 4.2 Визначення параметра розподілу концентрації флегматизатора

З причини складності отримання експериментальних кривих розподілу концентрації флегматизатора за радіусом гранул і підбору за ним параметра розподілу  $m$  в даній роботі цей параметр визначали за кількістю флегматизатора, яка перейшла в гранули, виходячи з наступної моделі [35].

Розглянемо гранулу радіусом  $R$ , на поверхню якої з навколишнього розчину сорбирується флегматизатор (рис. 4.3).





- 1 - флегматизована зона;  
2 - ненасичена частина гранули

Рисунок 4.3 - Схема насичення гранули флегматизатором

З поверхні молекули флегматизатора проникають всередину гранули, утворюючи флегматизовану зону насичення. При достатньому вмісті флегматизатора в розчині з плином часу ця зона розширюється і її межа просувається до центру гранули. За час  $dr$  флегматизована зона збільшується на  $dr$ ,  $r$  - радіус ненасиченої частини гранули. Тоді приріст об'єм флегматизованої зони  $dV$  можна виразити як

$$dV = 4\pi r^2 dr. \quad (4.2)$$

Маса флегматизатора в цьому об'ємі буде відповідно дорівнює

$$dg = a dV, \quad (4.3)$$

де  $a$  - концентрація (об'ємно-масова) флегматизатора, кг / м<sup>3</sup>.

Підставивши в рівняння (4.3) залежність (4.2) і виразив концентрацію флегматизатора із залежності (4.1), після відповідних перетворень отримаємо

$$dg = 4\pi a_0 \left[ 2r^2 \left( \frac{r}{R} \right)^m dr - r^2 \left( \frac{r}{R} \right)^{2m} dr \right]. \quad (4.4)$$

Інтегруючи рівняння (4.4) в межах від  $g=0$  до  $g$  і від  $r=0$  до  $r$  отримаємо формулу, що пов'язує масу флегматизатора, що міститься в гранулі, з параметром  $m$

$$G = \frac{12\pi a_0 R^3 (1+m)}{(3+m) \cdot (3+2m)} - \frac{4\pi a_0}{R^m} \left[ \frac{2R^2 (3+2m)r^{3+m} + (3+m)r^{3+2m}}{R^2 (3+2m) \cdot (3+m)} \right]. \quad (4.5)$$

Аналіз формули (4.5) показує, що при невеликих товщинах зони флегматизації ( $\delta = R - r$ ), що має місце на практиці, для наближених розрахунків можна обмежитися її першим членом

$$G = \frac{12\pi a_0 R^3 (1+m)}{(3+m) \cdot (3+2m)}. \quad (4.6)$$

Переходячи до відносної маси флегматизатора (маси флегматизатора, віднесеної до маси гранули) формулу (4.6) запишемо в наступному вигляді

$$\bar{G} = \frac{9a_0 (1+m)}{(3+m) \cdot (3+2m)\rho_n}, \quad (4.7)$$

де  $\rho_n$  - щільність порохових гранул, використовуваних для флегматизації.

Формула (4.7) дозволяє при відомому (з експерименту або розрахунку) значенні відносної маси флегматизатора в гранулах і його концентрації на поверхні гранул  $a_0$  визначити параметр  $m$  і відповідно за залежністю (4.1) розрахувати розподіл концентрації флегматизатора за радіусом гранул.

### 4.3 Вплив параметрів процесу флегматизації на розподіл концентрації флегматизатора в порохових гранулах

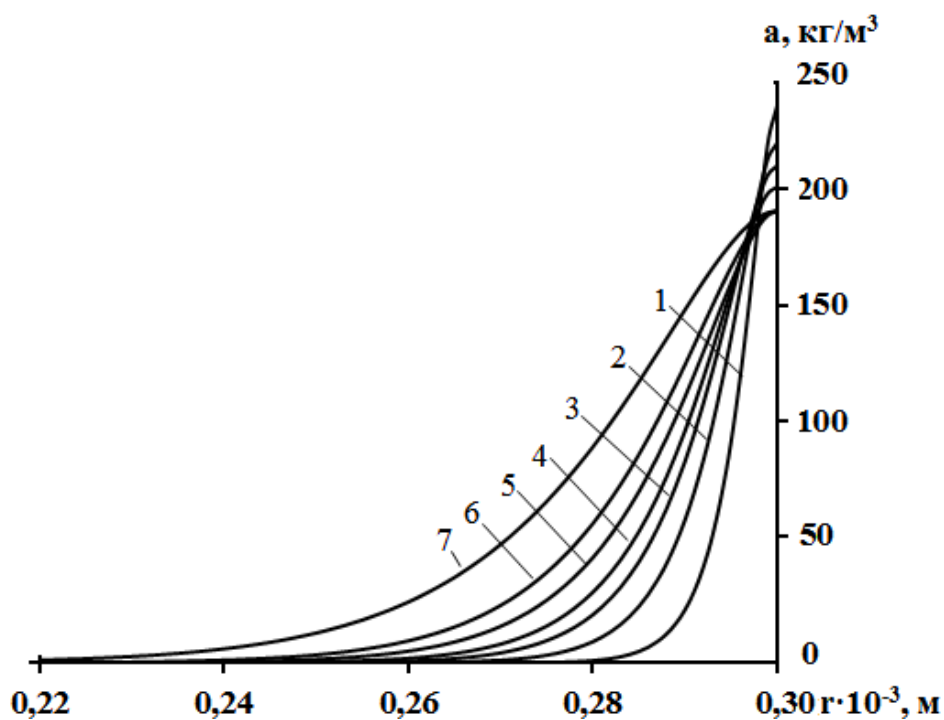
Вплив параметрів процесу флегматизації на розподіл концентрації в порохових гранулах досліджували на підставі вищенаведеної моделі з використанням експериментальних даних з кінетики насичення пороху камфорою (розділ 3).

Значення вмісту камфори в гранулах, отримані при різних режимних параметрах процесу насичення, підставляли в формулу (4.7), за якою визначали величину параметра  $m$ . Відповідну цим режимам концентрацію розчину використовували для оцінки концентрації камфори на поверхні гранул із застосуванням залежності (3.1). Розподіл концентрації камфори за радіусом порохових гранул розраховували за залежністю (4.1) з урахуванням того, що камфора в початкових гранулах, використаних для флегматизації, була відсутня ( $a_n = 0$ ).

Результати дослідження показали, що характер розподілу флегматизатора в порохових гранулах залежить від часу насичення. На рисунку 4.4 наведені криві розподілу камфори за радіусом порохових гранул, отримані при різному часі насичення з розчину, що мав концентрацію камфори  $C_n = 5\%$  (мас.) і температуру  $50^\circ\text{C}$ .

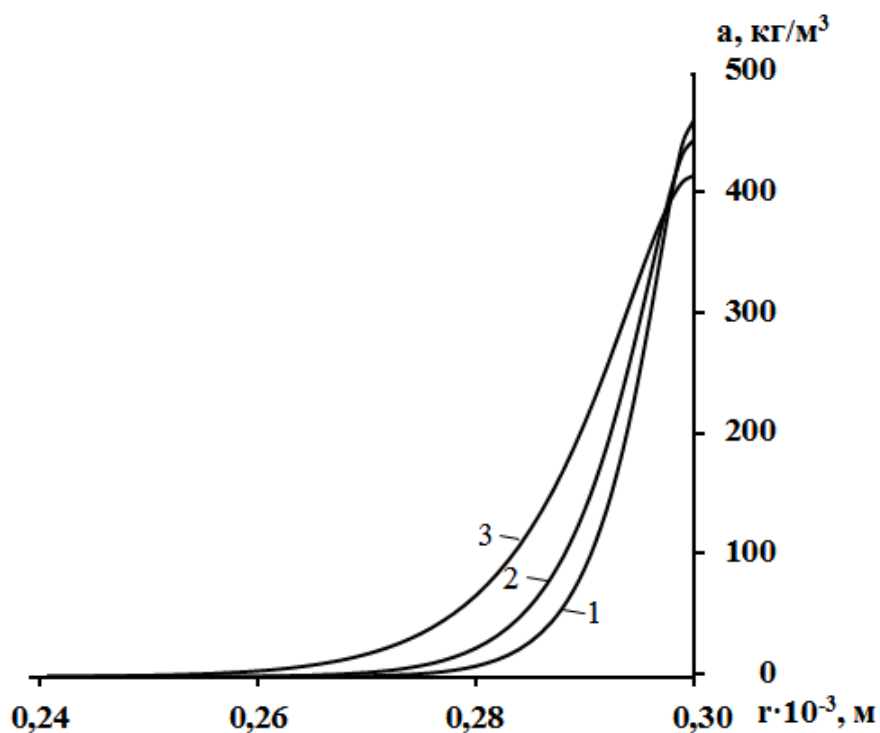
Аналогічні результати були отримані при дослідженні впливу температури (рис. 4.5) розчину на розподіл концентрації камфори за радіусом гранул при постійних інших параметрах процесу насичення. Дослідження впливу початкової концентрації розчину показало зворотну закономірність, при її великих значеннях розподіл характеризується різким падінням концентрації камфори, зі зменшенням - більш плавним, з пологим розташуванням кривих. З розглянутих параметрів найбільший вплив на характер розподілів флегматизатора в порохових гранулах надає концентрація розчину (рис. 4.6).

Із цих даних випливає, що зі збільшенням часу насичення криві розподілу становляться більш пологими і зона насичення заповнює більший об'єм гранули.



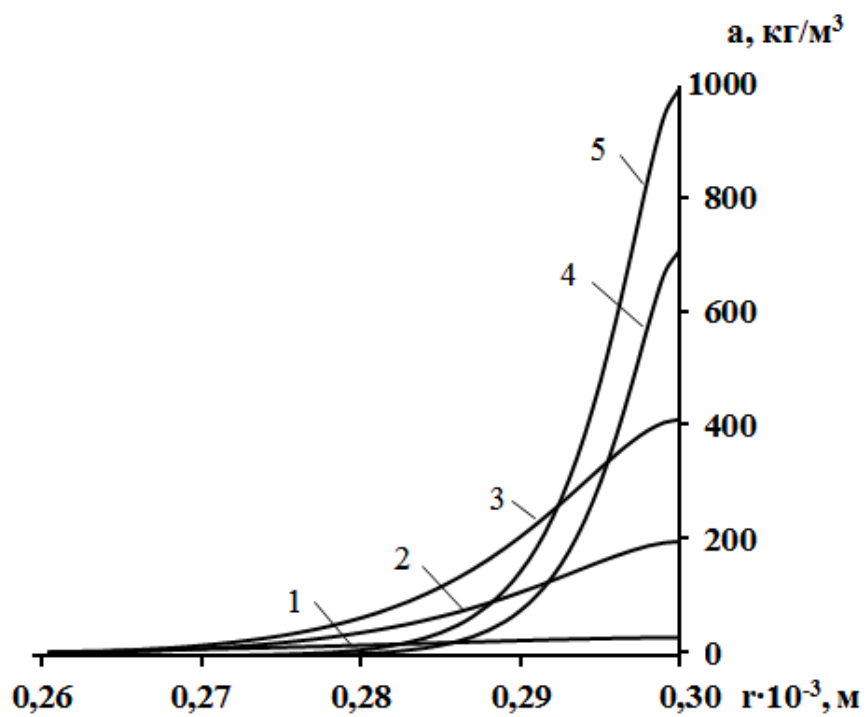
криві: 1 -  $\tau = 5$  хв; 2 - 10 хв; 3 - 15 хв; 4 - 20 хв; 5 - 40 хв; 6 - 60 хв; 7 - 120 хв

Рисунок 4.4 - Вплив часу насичення на розподіл в гранулах концентрації камфори при  $C_n = 5\%$  (мас.),  $T = 50^\circ\text{C}$



криві: 1 -  $t = 20^\circ\text{C}$ ; 2 -  $30^\circ\text{C}$ ; 3 -  $50^\circ\text{C}$

Рисунок 4.5 - Вплив температури на розподіл концентрації камфори при  $C_n = 10\%$  (мас.);  $\tau = 30$  хв



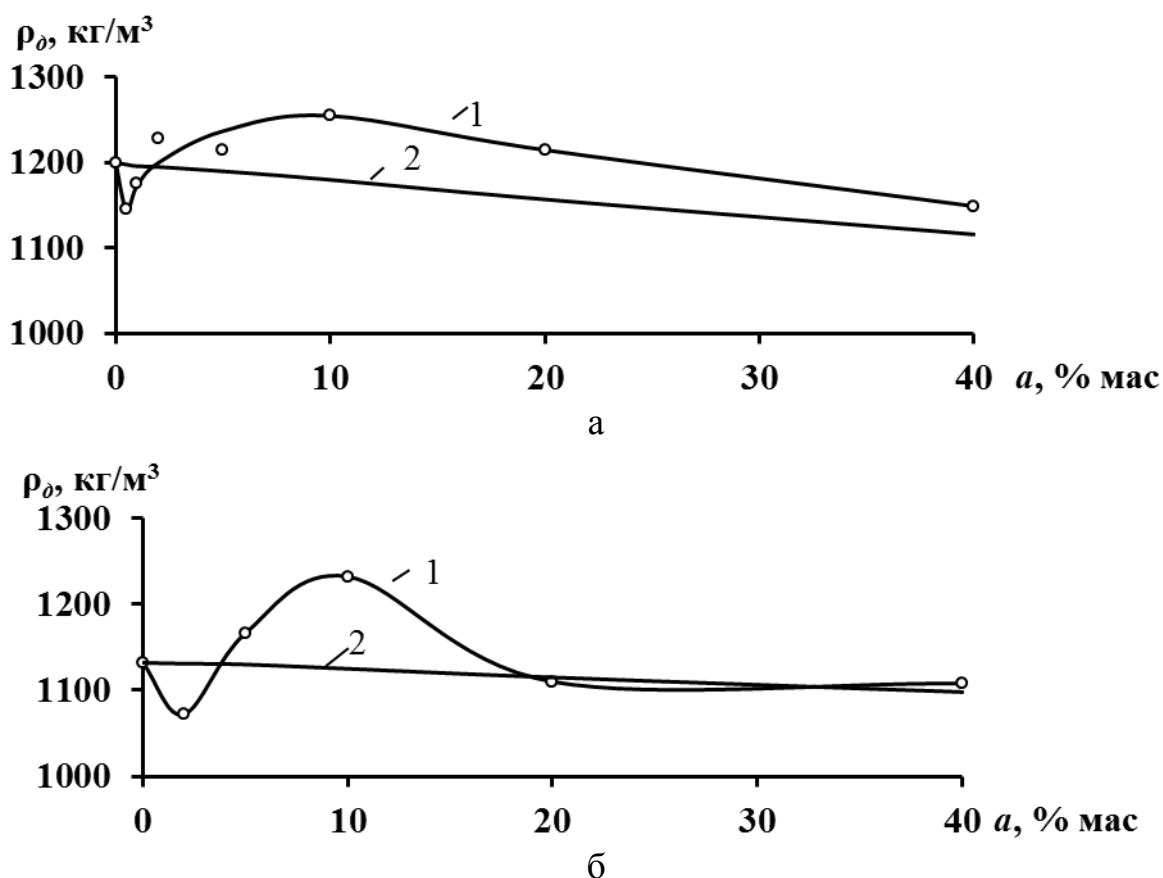
криві: 1 -  $C_n = 1\%$  (мас.); 2 -  $5\%$  (мас.); 3 -  $10\%$  (мас.);  
4 -  $15\%$  (мас.); 5 -  $20\%$  (мас.)

Рисунок 4.6 - Вплив концентрації розчину на розподіл камфори в гранулах при  $t = 50$ ;  $\tau = 30$  хв

## 5 ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНО-ЩІЛЬНИСНИХ ТА БАЛІСТИЧНИХ (ШВИДКІСТЬ ГОРІННЯ) ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОХУ ПІСЛЯ МОДИФІКАЦІЇ

### 5.1 Вплив вмісту флегматизатора на структуру порохових гранул

Структурно-щільнісні характеристики порохових гранул визначали побічно за зміною їх дійсної щільності при введенні флегматизатора, що є пластифікатором нітрат целюлози, всередину гранул. Для цього при гранулювання порошу на експериментальній установці в лакову композицію вводили камфору або дибутилфталат. Дійсну густину гранул з різним вмістом цих пластифікаторів визначали гідростатичним методом (Звіт за етап п.2.2). Отримані результати у вигляді графіків залежності щільності гранул від вмісту в них пластифікатору представлені на рисунку 5.1.



1 – експериментальні дані; 2 – розрахункові залежності

Рисунок 5.1 – Залежність щільності порохових гранул від вмісту в них камфори (а) та дибутилфталата (б)

На представлених графіках поряд з експериментальними кривими, нанесені залежності, розраховані виходячи з адитивності за формулою

$$\rho_d = \rho_n(1-x) + \rho_p x,$$

де  $\rho_n$  – щільність порошу без пластифікатору;

$\rho_p$  – щільність пластифікатору;

$x$  – об'ємна доля пластифікатору в поросі.

Зіставлення наведених на рисунку 5.1 експериментальних і розрахункових залежностей дозволяє дати якісну оцінку впливу пластифікаторів на ущільнення структури гранули через зміну щільності. Не дивлячись на незначні відхилення експериментальної щільності від адитивної отримані результати вказують на наступну тенденцію впливу.

При малому вмісті пластифікатору в гранулах спостерігається деяке зменшення їх щільності, потім зі збільшенням вмісту щільність зростає, перевищуючи адитивне значення, досягає максимуму, потім зменшується, наближаючись до адитивного значення. Така закономірність зміни щільності характерна як для камфори, так і для дибутилфталата. Можна припустити, що її якісний характер зберігається і для інших пластифікаторів, в тому числі і для нітрогліцерину. Слід зазначити також, що максимальне значення щільності на експериментальній кривій приблизно корелюється за вмістом пластифікатору з «розсклуванням» гранул (розділ 3).

Отримані закономірності зміни щільності порохових гранул можна пояснити тим, що введення пластифікатору призводить до порушення міжмолекулярних зв'язків їх полімерної основи. При малому вмісті пластифікатору це виражається деяким набуханням гранул, що збільшує їх об'єм і відповідно зменшує щільність. З підвищенням вмісту пластифікатору в результаті збільшення інтенсивності сегментального руху макромолекулярних ланцюгів нітратів целюлози відбувається перепакування макромолекул зі зменшенням вільного об'єму полімеру і, певною мірою, об'єму гранул в цілому,

що при незмінній масі веде до збільшення їх щільності. Таке ущільнення структури порохових гранул досягає максимуму при їх переході в високоеластичний стан. При великому вмісті пластифікатору його маса починає визначати щільність гранул в цілому, яка наближається до адитивного значенням (рис. 5.1).

Таким чином, вище наведений аналіз дозволяє припустити, що при введенні в порохіві гранули приблизно 10% (мас.) пластифікатору досягається максимальне ущільнення їх полімерної основи, за рахунок чого слід очікувати зменшення швидкості горіння пороху незалежно від термохімічного коефіцієнта.

## **5.2 Зв'язок швидкості горіння пороху з вмістом в ньому флегматизатора**

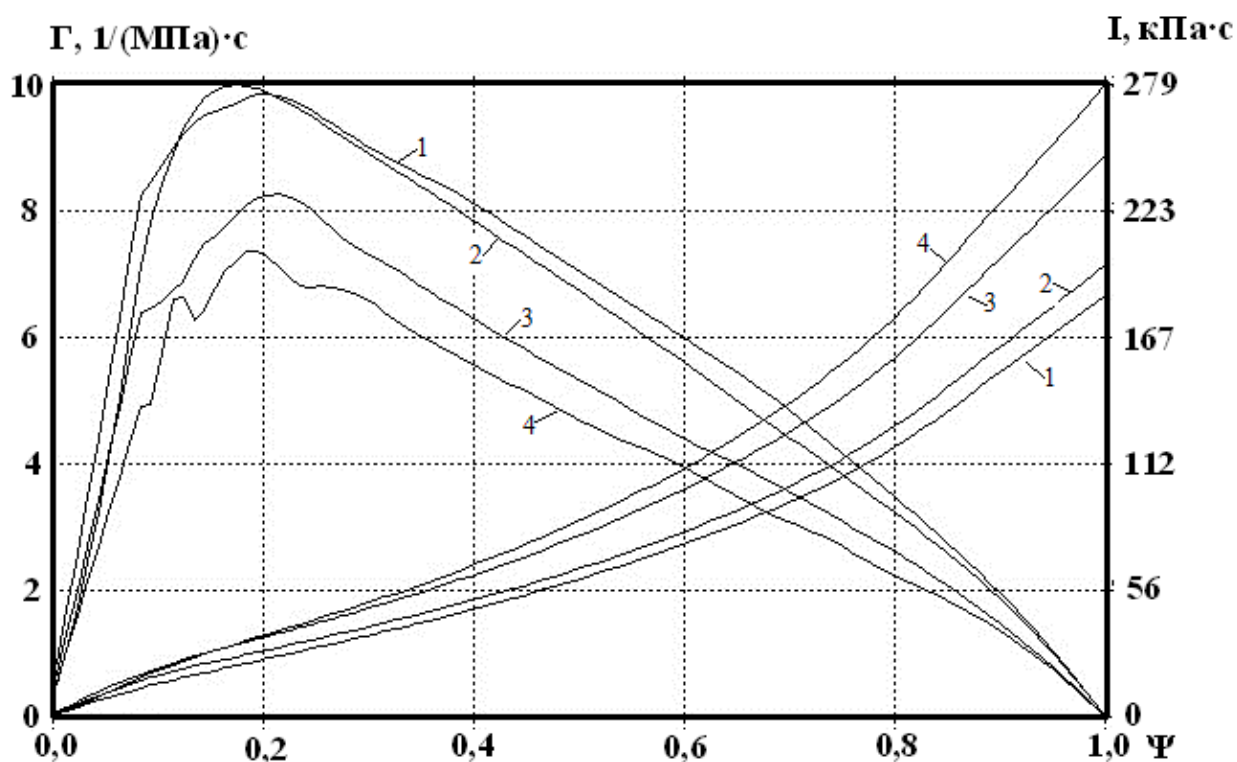
З причини того, що швидкість горіння флегматизованого пороху змінюється за радіусом порохових гранул відповідно до розподілу в них флегматизатора, для розрахунку характеристик горіння пороху необхідно мати в своєму розпорядженні зв'язок між швидкістю горіння і концентрацією флегматизатора. У даній роботі такий зв'язок був встановлений на підставі манометричних випробувань зразків пороху.

Зазначені дослідження включали підготовку зразків пороху, що містять всередині гранул задану кількість камфори або дибутилфталату. Для цього готували нітрат целюлозний лак, в який вводили одну із зазначених речовин, лак ретельно перемішували і гранулювали за вищеописаною методикою (розділ 2). Така підготовка зразків дозволяє припускати, що речовина, яка вводиться, рівномірно розподілена за об'ємом гранул. Отримані зразки випробовували в манометричній установці (розділ 2). Результати манометричних випробувань пороху з різним вмістом камфори всередині



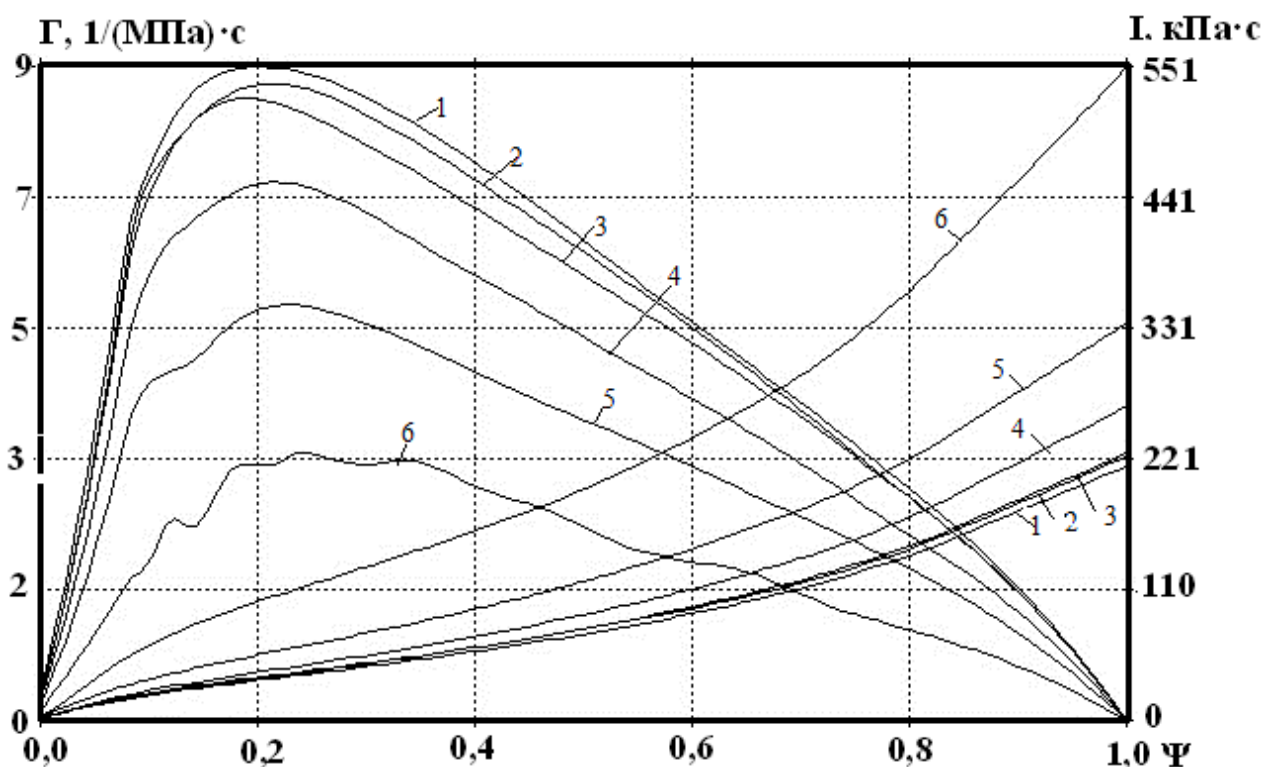
гранул представлені на рисунку 5.2, для дибутилфталата - на рисунку 5.3 у вигляді кривих  $\Gamma = f(\psi)$  і  $I = f(\psi)$ .

Аналіз представлених результатів показує, що введення флегматизатора в порошок, навіть при рівномірному його розподілі в гранулах, призводить до зниження максимального значення інтенсивності газоутворення з деяким розтягуванням і зміщенням вправо кривих  $\Gamma = f(\psi)$ , а також до підвищення імпульсу порохових газів, тобто призводить до ефекту флегматизації. Особливо явно такий ефект проявляється при введенні в порохові гранули дибутилфталата (рис. 5.3).



криві: 1 -  $\bar{a} = 0$  мас. %; 2 - 0,5%; 3 - 5%; 4 - 10%

Рисунок 5.2 - Експериментальні залежності  $\Gamma = f(\psi)$  і  $I = f(\psi)$ , отримані для порохових гранул, що містять всередині камфору

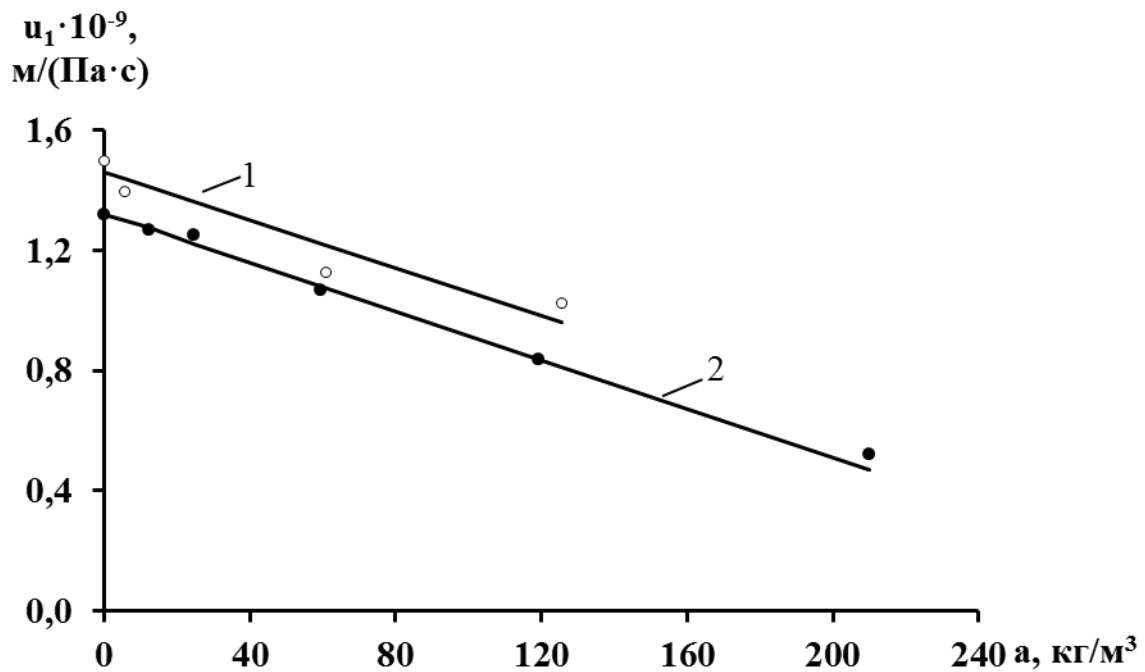


криві: 1 –  $\bar{a}=0$  мас. %; 2 – 1 %; 3 – 2 %; 4 – 5 %; 5 – 10 %; 6 – 20 %

Рисунок 5.3 - Експериментальні залежності  $\Gamma = f(\psi)$  і  $I = f(\psi)$ , отримані для порохових гранул, що містять всередині дибутилфталат

На підставі манометричних випробувань були визначені швидкості горіння порохових гранул, що містять всередині різну кількість флегматизатора, і побудовані графіки їх залежності від об'ємно-масової концентрації флегматизатора в гранулах (рис. 5.4).

Ці дані показують, що зі збільшенням вмісту флегматизатора в гранулах швидкість горіння пороху зменшується, причому отримана залежність носить лінійний характер. Якщо припустити, що такий характер вона зберігає при екстраполюванні прямої на весь діапазон зміни коефіцієнта швидкості горіння, то очевидно є значення концентрації флегматизатора в гранулах, при якому  $u_I=0$ , тобто порох не горить.



криві: 1 - камфора; 2 - дибутилфталат

Рисунок 5.4 - Залежність коефіцієнта швидкості горіння порохових гранул від концентрації різних флегматизаторів, що вводяться всередину гранули

Перехід до відносного коефіцієнту швидкості горіння  $u_1/u_{1n}$ , де  $u_{1n}$  - коефіцієнт швидкості горіння порошу без флегматизатора, дозволяє узагальнити експериментальні дані для таких флегматизаторів, як камфора і дибутилфталат, що мають різну хімічну природу. Це впливає з рисунка 5.5, на якому експериментальні точки для обох флегматизаторів досить добре укладаються на одну пряму, що описується рівнянням

$$u_1 = u_{1n}(1 - 0,00306a) \quad (5.1)$$

Це рівняння дозволяє при відомій концентрації флегматизатора в поросі розрахувати його швидкість горіння.

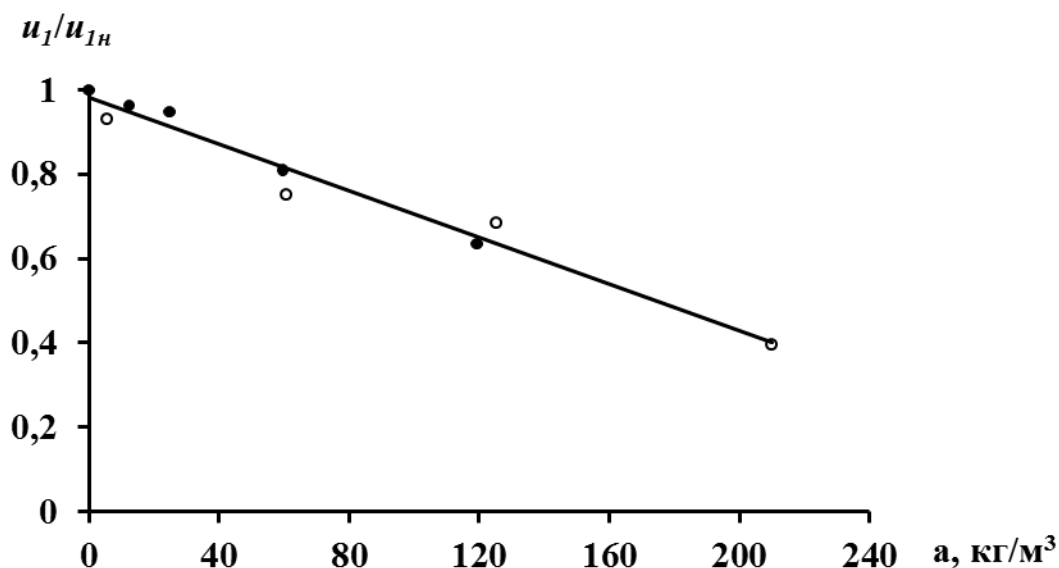


Рисунок 5.5 - Узагальнена залежність швидкості горіння порохових гранул від концентрації флегматизаторів, що вводяться всередину гранул

Для випадку, коли через великий вміст флегматизатора порошок не горить ( $u_I = 0$ ) з рівняння (5.1) впливає критичне значення концентрації  $a_k = 326,9$  кг/м³ (усереднене для обох флегматизаторів). Випробування в манометричній бомбі зразка порошку, гранульованого лаковим способом, зі вмістом флегматизатора більше зазначеного значення  $a = 459,6$  кг/м³ (масова частка 40%) показало, що цей зразок не запалюється при штатній наважці запальника (ДРП), що підтверджує наявність критичного значення концентрації флегматизатора.

## 5.2

## Дослідження зміни

### швидкості горіння флегматизованого порошку

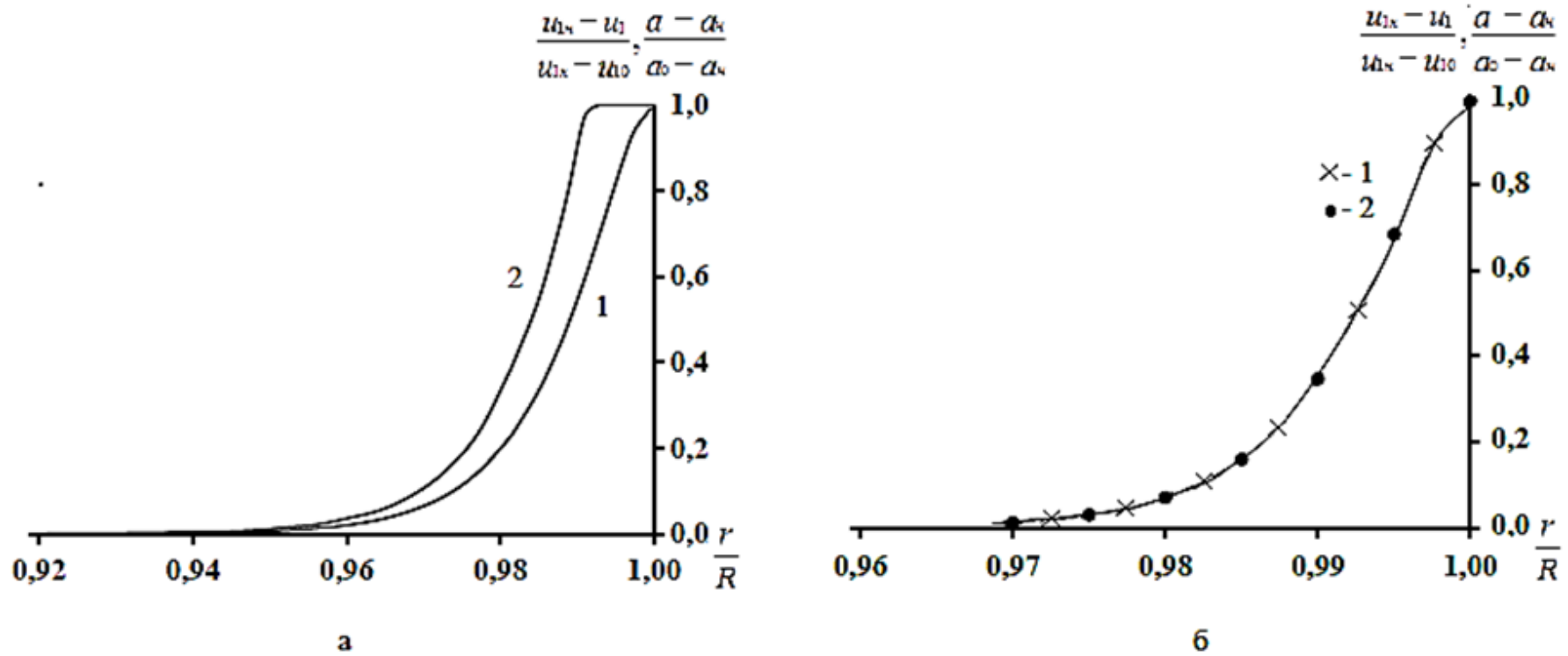
Встановлений вище зв'язок між швидкістю горіння і концентрацією флегматизатора в поросі дозволяє визначити зміну швидкості горіння флегматизованого порошку в процесі його горіння перерахунком з розподілу концентрації флегматизатора за радіусом порохових гранул. Результати такого розрахунку представлені на рисунку 5.6 у вигляді безрозмірних профілів зміни

швидкості горіння в зіставленні з аналогічними профілями розподілу концентрації.

Аналіз цих результатів показує, що характер зміни швидкості горіння флегматизованого порошу залежить від діапазону, в якому знаходиться концентрація флегматизатора на поверхні і в прилеглих до неї шарах гранули. Якщо ця концентрація  $a_0 \geq a_k$ , а відповідно  $u_I = 0$ , то профіль зміни швидкості горіння відрізняється від профілю концентрації, на ньому фіксується плато (рис. 5.6а) з постійною відносною швидкістю горіння  $u_{Ih} - u_I / u_{Ih} - u_{I0} = 1$  (в фізичних координатах з  $u_I = 0$ ). Протяжність цього плато визначає товщину зони гранули, в якій відсутнє горіння (інертною зоною). При поверхневій концентрації флегматизатора  $a_0 < a_k$  безрозмірні профілі розподілу концентрації і зміни швидкості горіння за радіусом гранул збігаються (рис. 5.6б), що підтверджує можливість застосування співвідношення (1.2).

Для експериментального дослідження зміни швидкості горіння за радіусом флегматизованого порошу в лабораторних умовах (розділ 2) виготовили партію піроксилінового порошу із заданими характеристиками, з якої шляхом флегматизації підготували зразки з різним вмістом флегматизатора. Ці зразки і один зразок нефлегматизованого порошу спалювали в манометричній бомбі з отриманням залежностей  $\Gamma = f(\psi)$ . На підставі таких даних, з використанням співвідношення (1.1), визначали зміну швидкості горіння в флегматизованих зразках з перерахунком  $\psi$  на поточний радіус гранул, що горять -  $r$  [4].

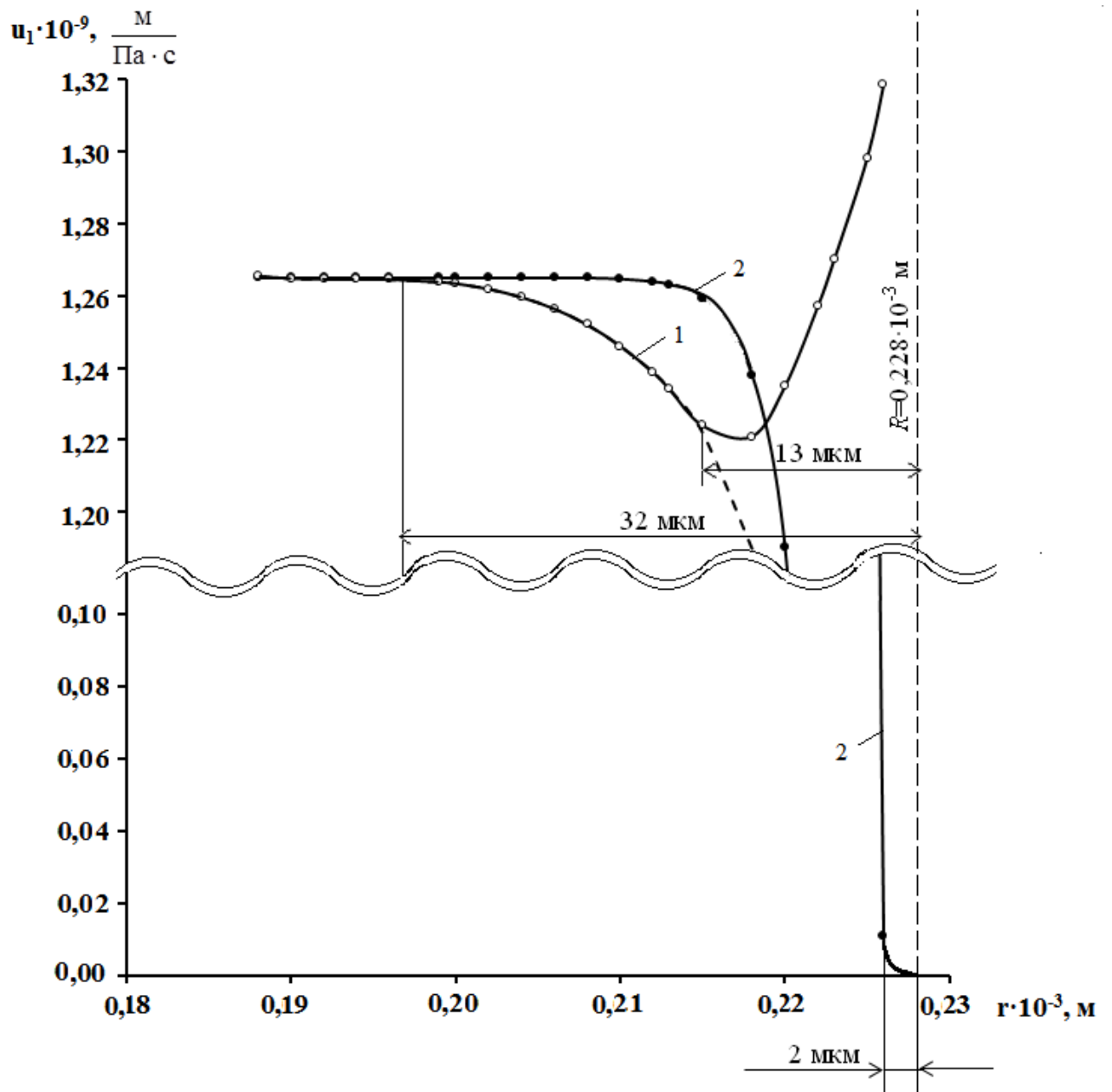




а –  $a_0 \geq a_k$ ; б –  $a_0 < a_k$

Рисунок 5.6 - Зіставлення безрозмірних профілів розподілу концентрації флегматизатора в гранулах (крива 1) і зміни швидкості горіння (крива 2)

Типова експериментальна крива зміни швидкості горіння флегматизованого порошу, отримана для гранул радіусом  $R = 0,228 \cdot 10^{-3}$  м (обчисленому за середнім діаметром гранул), щільністю  $\rho_z = 1300$  кг/м<sup>3</sup>, флегматизованих камфорою протягом  $\tau = 10$  хв при температурі  $t = 30^\circ\text{C}$  і початкової концентрації розчину  $C_n = 10\%$  (мас.) приведена на рисунку 5.7 (крива 1).



криві: 1 - експериментальна крива; 2 - розрахункова крива

Рисунок 5.7 - Зміна коефіцієнта швидкості горіння за радіусом гранул флегматизованого порошу



Аналіз експериментальної кривої показує, що шари порохових гранул поблизу поверхні мають найбільшу швидкість горіння ( $u_I=1,303$ ), з віддаленням від поверхні швидкість горіння падає, досягаючи мінімального значення ( $u_I=1,219$ ), потім починає плавно зростати відповідно до закономірностей горіння флегматизованого пороху, і при досягненні  $u_I=1,265$  залишається незмінною. Невідповідність початкового етапу горіння гранул фізичним уявленням про горіння флегматизованого пороху поблизу поверхні гранул можна пояснити дією запальника, за допомогою якого запалюється наважка пороху, що випробовується (розділ 2). В даному випадку зона дії запальника становить 13 мкм, в той час як флегматизована зона, що оцінюється за кривою швидкості горіння, приблизно дорівнює 32 мкм (рис. 5.7).

Можна уявити, що ідеальна крива зміни швидкості горіння (без урахування дії запальника) відповідає пунктирної лінії на рисунку 5.7, яка служить продовженням експериментальної кривої. Це підтверджується також кривою (крива 2), розрахованою за параметрами процесу насичення, при яких отримана експериментальна крива.

У зв'язку з тим, що в даному випадку концентрація флегматизатора в поверхневих шарах гранул перевищує критичне значення ( $a=534,9$  кг/м<sup>3</sup>) розрахункова крива має відповідне плато (нижня частина графіку на рисунку 5.7). Це говорить про наявність в гранулах інертної зони, в якій порох самостійно не горить. Розмір інертної зони для розглянутого випадку становить  $\sim 2$  мкм, тобто менше зони дії запальника.

Таким чином, якщо у флегматизованих порохових гранулах є інертна зона, в якій концентрація флегматизатора перевищує критичну концентрацію, і вона менше зони дії запальника, то флегматизований порох запалюється (запальник пропалює інертну зону) і горить за межами зони дії запальника зі швидкістю, що відповідає розподілу концентрації флегматизатора. У тому випадку, коли інертна зона більше зони дії запальника порох не запалюється і самостійно не горить.

В цілому за своїм характером розрахункова крива зміни швидкості горіння флегматизованого пороху близька до експериментальної.

## **6 ТЕХНОЛОГІЧНІ ІНСТРУКЦІЇ МОДИФІКАЦІЇ ГРАНУЛЬОВАНОГО ПОРОХУ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ ПРОГРЕСИВНІСТЬ ГОРІННЯ**

Теперішні технологічні інструкції призначені для організації процесу флегматизуючої модифікації гранульованого порошу в лабораторних умовах. В якості флегматизаторів використовуються найбільш доступні для практичного застосування пластифікатори нітратів целюлози: камфора і дибутилфталат.

### **6.1 Інструкція флегматизуючої модифікації порошу камфорою**

На підставі проведених досліджень для флегматизації порошу камфорою рекомендується рідинний спосіб. Технологічний процес, заснований на цьому способі, включає наступні операції: приготування розчину камфори в етиловому спирті, обробка порошу отриманим розчином, сушіння порошу.

#### **6.1.1 Приготування розчину камфори**

В ємність, що герметично закривається, відповідних розмірів з перемішуючим та підігрівуючим устроєм заливають відміряний об'єм спирту. На лабораторних вагах беруть розраховану наважку камфори та загрузають в ємність зі спиртом. Перемішують при заданій температурі до повного розчинення камфори.

#### **6.1.2 Обробка порошу розчином**

На вагах беруть необхідну наважку порошу, загрузають в змішувач з розчином камфори, нагрітим до необхідної температури і перемішують протягом заданого часу при визначеній частоті обертання мішалки.

Після завершення обробки порошу його суспензію в спиртовому розчині зливають в ємність з сітчастим фільтром, на якому порошок відокремлюється від розчину. Розчин, після аналізу та корегування з вмістом камфори та спирту, використовують в наступному циклі обробки порошу. Порошок передають на операцію сушіння.

При великій кількості порошу його обробку можна здійснювати способом розпилення розчину на шар порошу, який переміщується в барабані, що обертається. Для цього наважку порошу завантажують в барабан, приводять барабан в обертання, потім в отвір в торцевій стінці барабана вставляють форсунку, за допомогою якої розпилюють розчин. Для рівномірного змочування поверхні порохових елементів і усунення агломерації порошу розчин подають в декілька прийомів, між якими роблять витримки перемішують без подачі розчину). В цьому випадку часто флегматизацію поєднують з графітуванням порошу.

### **6.1.3 Сушіння порошу**

Порошок із ємності з сітчастим дном вивантажують в алюмінієвий лоток відповідних розмірів, на порошок кладуть синій лакмусовий папір для контролю хімічної стійкості порошу, лоток встановлюють в сушильну шафу. Сушіння ведеться при виконанні вимог безпеки при відповідній температурі протягом визначеного часу. Після завершення сушіння шафу вимикають від електричної мережі і порошок охолоджують до кімнатної температури.

## **6.2 Інструкція флегматизуючої модифікації порошу дибутилфталатом**

Флегматизуюча модифікація гранульованого порошу дибутилфталатом здійснюється водно-емульсійним способом. Технологічний процес модифікації

в цьому випадку включає наступні операції: приготування розчину дибутилфталату в етилацетаті, підготовка водного середовища, диспергування розчину в водному середовищі, обробка порошу водною емульсією, відгонка розчинника, промивка і відокремлення порошу від водного середовища, сушіння порошу.

### **6.2.1 Приготування розчину**

В ємність з перемішуючим та підігрівуючим устроями заливають відміряну кількість дибутилфталату та етилацетату, нагрівають до заданої температури протягом визначеного часу.

### **6.2.2 Підготовка водного середовища**

В окрему ємність відповідного об'єму з перемішуючим і нагріваючим устроями заливають відміряний об'єм води та нагрівають до заданої температури. На лабораторних вагах беруть наважку міздрового клею в кількості, що забезпечують необхідну його концентрацію в водному середовищі, завантажують в ємність з водою і перемішують до повного розчинення.

### **6.2.3 Диспергування розчину в водному середовищі**

В підготовлене водне середовище завантажують приготований з п. 5.2.1 розчин дибутилфталата в етилацетаті і, підтримуючи задану температуру перемішують з визначеною частотою обертання мішалки до отримання однорідної емульсії.

#### **6.2.4 Обробка порошу водною емульсією**

На лабораторних вагах беруть наважку призначеного для флегматизації гранульованого порошу, завантажують в ємність з отриманою за п. 5.2.3 водною емульсією і при заданій температурі перемішують з необхідною частотою обертання мішалки протягом визначеного часу.

#### **6.2.5 Відгонка розчинника**

Після закінчення часу обробки порошу піднімають температуру водної емульсії до заданого значення та в умовах перемішування відганяють етилацетат протягом визначеного часу.

#### **6.2.6 Промивка та відокремлення порошу від водного середовища**

Після закінчення відгонки розчинника вимикають мішалку і нагріваючий устрій, водне середовище декантують. В ємність з порохом, що залишився в ній, заливають гарячу воду, вмикають перемішуючий устрій і перемішують визначений час. Після закінчення цього часу мішалку вимикають, а промивну воду декантують. Потім в ємність з порохом заливають холодну воду, перемішують і вміст ємності зливають на сітчастий фільтр, що встановлений над спеціальною ємністю для промивної води.

#### **6.2.7 Сушіння порошу**

Промитий порох після стоку води наскладають рівномірним шаром на алюмінієвому лотку. На порох кладуть синій лакмусовий папір для контролю хімічної стійкості порошу, лоток встановлюють в сушильну шафу. Сушіння

ведеться при виконанні вимог безпеки при відповідній температурі протягом визначеного часу. У випадку почервоніння лакмусового паперу порошок слід негайно прибрати із сушильної шафи. Після завершення сушіння шафу вимикають від електричної мережі і порошок охолоджують до кімнатної температури.

## **7 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ МОДИФІКАЦІЇ ПОРОХОВИХ ГРАНУЛ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЄ ПРОГРЕСИВНІСТЬ ГОРІННЯ ПОРОХУ**

В результаті проведених досліджень були визначені технологічні режими флегматизуючої модифікації гранульованого порошу, що забезпечує прогресивне горіння, які представлені в окремих протоколах з грифом (протокол №1, дм.6т; протокол №2, дм.7т).

## ВИСНОВКИ

Результати виконання другого етапу календарного плану договору № ДЗ/42-2015 від 30.10.2015 «Дослідження та відпрацювання технологічних режимів модифікації гранульованого порошу» полягають в наступному.

Встановлено, що кінетичні криві насичення піроксилінового порошу флегматизатором відносяться до двостадійного типу. Такий тип кінетичних кривих свідчить про аномалії процесу насичення, яка характерна для дифузії низькомолекулярних речовин в деяких полімерних матеріалах. Для розрахунку кінетики процесу насичення виведені емпіричні рівняння.

Розроблена фізична модель процесу насичення на підставі процесів адсорбції та дифузії флегматизатора. Особливість даної моделі полягає в тому, що досягнення на поверхні гранул концентрації флегматизатора, при якій температура склування нітрату целюлози стає рівній температурі процесу, призводить до пластифікації цієї поверхні та прилягаючих до неї шарів з утворенням пластифікованої зони.

Встановлений розподіл концентрації флегматизатора за радіусом порохових гранул, отриманих лаковим способом. Характер розподілу флегматизатора залежить від режимних параметрів процесу. Запропонована залежність для його математичного опису, основний параметр якої визначається за середнім вмістом флегматизатора в гранулах. Отримане емпіричне рівняння, яке дозволяє пов'язати швидкість горіння порошу з концентрацією флегматизатора в ньому.

Визначені структурно-щільнісні та балістичні (швидкість горіння) характеристик порошу після його модифікації.

Визначені технологічні режими флегматизуючої модифікації гранульованого порошу, що забезпечує прогресивне горіння.



## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1 Пат. 1437758 Англия, МПК С 06 В 45/22. Inhibition of Gunpowder / Y. E. Flanagan, G. A. Lo, M. B. Frenkel, V. E. Hanry – № 43501/74; заявл. 08.10.74; опубл. 03.06.76.
- 2 Серебряков М.Е. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет / Серебряков М.Е. – М.: Оборонгиз, 1962. – 703 с.
- 3 Лукашев В.К. Анализ пиростатических характеристик сферического пороха / В.К. Лукашев // Артиллерийское и стрелковое вооружение. – 2006. – № 1 (18). – С. 17-23.
- 4 Crank Y. The Mathematics of Diffusion / Crank Y. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 421 p.
- 5 Таганова В.А. Модификация поверхности стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена / В.А. Таганова, С.Я. Пичгидзе // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 55-57.
- 6 Ингибиторы горения (флегматизаторы) нитроцеллюлозных порохов / Н.М. Ляпин, Н.С. Латфуллин, Т.А. Енейкина [и др.] // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – Т.4, № 1. – С. 37-40.
- 7 Brodman B.W. Autoradiographic Definition of The Distribution of Dibutyl phthalate in The Matrix of Cellulose Nitrate / B.W. Brodman, M.P. Devine, R.W. Finch, M.S. MacClaren // Y. Appl. Polym. Sci. – 1974. – vol. 18, № 12. – P. 3739-3744.
- 8 Brodman B.W. Diffusion of Dibutyl Phthalate in Cellulose Nitrate. Example of Diffusion with Interaction / B.W. Brodman, I.A. Sipia, S.S. Schwarts // Y. Appl. Polym. Sci. – 1975. – vol. 19, № 7. – P. 1905-1909.
- 9 Серединский П.Г. О концентрационном профиле флегматизатора в сферическом порохе / П.Г. Серединский, В.А. Ходаков // Вопросы спец. машиностроения. – 1987. – Сер. II, вып. 20(284). – С. 11-18.

- 10 Расчетное определение распределения флегматизатора по толщине порохового зерна / А.Е. Арутюнян, Б.А. Соков, Н.Г. Соболев, Н.С. Гунаев // Вопросы специального машиностроения. – 1986. – Сер. II, вып. 4 (47). – С. 17-21.
- 11 Сферический порох «Карбайн» с содержанием нитроэфира до 30 масс.% / Е.И. Староверова, А.С. Арутюнян, А.И. Хацринов [и др.] // Вестн. Казанского технолог. ун-та. – 2010. – № 8. – С. 383-384.
- 12 Квазиравновесные градиентные структуры в системах стеклообразный полимер – пластификатор / Ю.М. Михайлов // Бутлеровские сообщения. Химия и компьютерное моделирование. – 2001. – № 4. –Режим доступа к журн. [http://www.chem.kstu.ru/butlerov\\_comm](http://www.chem.kstu.ru/butlerov_comm).
- 13 Александровская Г.С. Химия и технология сферических порохов / Г.С. Александровская, А.М. Фахрутдинов. – М.: ЦНИИНТИ, 1981. – 152 с., таємно, инв.7420.
- 14 Кричевский Г.Е. Роль химии в производстве текстиля. Эволюция и революция в текстильной химии / Г.Е. Кричевский // Российский химический журнал (Жур. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 5-8.
- 15 Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печати / Кричевский Г.Е. – М.: Легкая индустрия, 1981. – 207 с.
- 16 Чалых А.Е. Современные представления диффузии в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.Б. Злобин // Успехи химии. – 1986. – Т. LVII, вып. 6. – С. 903-926.
- 17 Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах / Чалых А.Е. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
- 18 Crank J. Diffusion in Polymers/ J. Crank, G.S. Park–L. – N.Y.: Academic Press, 1968. – 483 p.
- 19 Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 301 с.

- 20 Александровская Г.С. Результаты исследований процесса диффузии флегматизаторов в сферический порошок / Г.С. Александровская, В.А. Зайцев // Боеприпасы. – 1979. – № 1. – С. 29-31.
- 21 Стефтон М. Структурный анализ диффузионным методом бутадиенстирольных блок-сополимеров и полиэтилена / М. Стефтон, К. Чанг // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров. – 1982. – С. 246-261.
- 22 Ramesh N. Diffusion in Polymers below Glass Transition Temperature: Comparison of Two Approaches Based on Free Volume Concepts / N. Ramesh, Y.L.Duda // Korean Y. Chem. Eng. – 2000. – № 17(3). – P. 310-317.
- 23 Васенин Р.М. Кинетика абсорбции паров органических веществ полимерами / Р.М. Васенин, И.В. Чернова // Высокомолек. соединения. – 2008. – Т. 8, № 11. – С. 2006-2011.
- 24 Стоянов О.В. Кинетика сорбции и структурные превращения в системе химически активный полиэтилен – растворитель / О.В. Стоянов, А.А. Полянский // Высокомолек. соединения. – 1985. – Т. (А) 27, № 9. – С. 1977-1981.
- 25 Кинетика сорбции и структурные превращения в системе тетрагидрофурана – карборансодержащие полиакрилаты / А.Е. Чалых, В.И. Сидоренко, Л.М. Валецкий [и др.] // Высокомолек. соединения. – 1978. – Т. (А) 20, № 12. – С. 2763-2769.
- 26 Чалых А.Е. Качественная модель сорбционно-диффузионного поведения нитрата целлюлозы / А.Е. Чалых, Е.Д. Попова // Высокомолек. соединения. – 1986. – Т. (А) 28. – № 4. – С. 727-733.
- 27 Чалых А.Е. Структурные превращения нитрата целлюлозы в процессе сорбции паров растворителя / А.Е. Чалых, Е.Д. Попова, А.Н. Попов // Высокомолек. соединения. – 1987. – Т. (Б) 29. – № 11. – С. 841-845.
- 28 Попова Е.Д. Массоперенос в системе нитрат целлюлозы – этилацетат / Е.Д. Попова, А.Е. Чалых // Высокомолек. соединения. – 1991. – Т. (А) 33. – № 12. – С. 2574-2584.

- 29 Лукашев В.К. Насыщение камфорой нитратцеллюлозных гранул, изготовленных лаковым способом / В.К.Лукашев, В.И. Онда // Пластические массы, 2012. – №6. – С.43-46.
- 30 Пороха лаковые. Общие технические условия: ОСТ В 84–2432–89. – Введ. 1991-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 46 с., для служебного пользования, инв. 260.
- 31 Диффузия низкомолекулярных веществ в области полимерного стеклообразного перехода / Ю.М. Михайлов, Л.В. Ганина, Н.В. Шараева // Высокомолек. соединения. – 1999. – Т. (А) 41, № 5. – С. 884-885.
- 32 Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- 33 Волков В.А. Коллоидная химия / Волков В.А. – М.: МГТУ им. Косыгина, 2001. – 640 с.
- 34 Водопоглощение твердых полимеров / Э.Я. Геча, Ю.Т. Ларин // Информост «Радиоэлектроника и Телекоммуникации» – 20. – С. 23-30. – Режим доступа <http://www.informost.ru>.
- 35 Лукашев В.К. Кинетика процесса поверхностного насыщения пластификатором гранулированных нитратов целлюлозы/ В.К. Лукашев, В.И. Онда, А.А. Веренич // Вісник СумДУ. Технічні науки, 2012. – №2. – С. 147-154.

